Darstellung und Eigenschaften
neuartiger Eisen(0)-Komplexe sowie Kupplungsreaktionen
zwischen CO_2 und ungesättigten Substraten an Eisen(0)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
KLAUS JENNI
aus Frankfurt am Main

1987

Darstellung und Eigenschaften neuartiger Eisen(0)-Komplexe sowie Kupplungsreaktionen zwischen CO_2 und ungesättigten Substraten an Eisen(0)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

KLAUS JENNI

aus Frankfurt am Main

1987

Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse
Tag der mündlichen Prüfung: 9.2.1987

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. H. Hoberg
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim a.d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes,
Herrn Prof. Dr. G. Wilke,
danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Hoberg
danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet,
für wertvolle Diskussionen und seine freundliche Unterstützung.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke
ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und
für die Vermessung und die wertvollen Hinweise
bei der Interpretation der Spektren und Analysen
danke ich den Herren
Dr. R. Benn, Dr. D. Henneberg,
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. R. Mynott,
Dr. G. Schomburg, Dr. K. Seevogel
und ihren Mitarbeitern.

Die vorliegende Textform wurde mit Hilfe des Programms "Adjust"
(Autoren: Dr. E. Ziegler und H. D. Schmitz) auf einem
MicroVAX-II-Rechner erstellt.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der
Experimente danke ich Herrn T. Böckler recht herzlich.

Allen Institutsangehörigen,
die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben
danke ich herzlichst.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

A	**Allgemeiner Teil**	1
1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	7
3	Eisen/Magnesium - induzierte Kupplung von Alkinen mit CO_2	8
4	Alkadien-Trialkylphosphan-Eisen(0)-Komplexe	11
4.1	Darstellung der Komplexe	11
4.1.1	Mono(1,3-Butadien)-Tris(trialkylphosphan)-Eisen(0)-Komplexe	11
4.1.2	Bis(1,3-Butadien)-Mono(trialkylphosphan)-Eisen(0)-Komplexe	14
4.1.3	Tris(trimethylphosphan)-Eisen(0)-Komplexe mit substituierten 1,3-Dienen	15
4.2	Einfluß der R_3P-Liganden auf das Reaktionsverhalten der Komplexe	17
4.3	Geometrie der Komplexe	23
4.4	Zur thermodynamischen Stabilität von Tris(trialkylphosphan)-Eisen-Komplexen	26
4.5	Substitution eines PEt_3-Liganden in 34b	28
5	Ethen-Eisen(0)-Komplexe	29
5.1	Bekannte Komplex-Typen	29
5.2	Darstellung und Eigenschaften von $(PEt_3)_2Fe(C_2H_4)_2$	31
5.3	Variation des Liganden	34
6	CC- Kupplungen von CO_2 mit 1,3-Butadien	36
6.1	An Bis(Dien)-Monophosphan-Eisen(0)-Komplexen	36
6.2	An 34a	39
6.3	Kristallstrukturanalyse von 69	43
6.4	Folgereaktionen des Carboxylat-Komplexes 69	44
6.4.1	Mit CO_2	44

6.4.2	Mit O- Donor- Liganden	46
6.4.3	Mit Allylchlorid	51
6.4.4	Mit $FeCl_3$	54
6.4.5	Zum Mechanismus der intermolekularen CC-Verknüpfung	57
6.5	An 34b	58
7	CC- Kupplungen von CO_2 mit substituierten 1,3-Dienen	62
7.1	An 45	62
7.2	An 43a	63
7.3	Umsetzung von 108/109 mit MSA	68
8	CC-Verknüpfung von CO_2 mit Ethen	70
8.1	An 34a	70
8.2	An 58	71
8.3	Zum Mechanismus der Disäurebildung	75
9	Weitere präparative Möglichkeiten unter Verwendung von 58	77
10	Zusammenfassung	80
B	**Experimenteller Teil**	84
1	Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	84
2	Analysenverfahren	86
3.1	Herstellung der (E)-2,3-Diphenylpropensäure (27)	88
3.2	Herstellung der (E)-2-Methyl-2-butensäure (29) und des Dimethylmaleinsäureanhydrids (30)	88
3.2.1	Veresterung des Produktgemischs aus 3.2	89
4	Herstellung der Alkadien-Trialkylphosphan-Eisen(0)-Komplex	90
4.1	Herstellung des Mono(1,3-Butadien)-Eisen(0)-Komplexes 34b	90
4.2	Herstellung des Bis(1,3-Butadien)-Eisen(0)-Komplexes 38d	90
4.3	Herstellung des Eisen(0)-Komplexes 43a	91

4.4	Herstellung des Eisen(0)-Komplexes 46	92
4.5	Herstellung des Eisen(0)-Komplexes 49	96
4.5.1	Umsetzung von 49 mit 1,3-Butadien	97
5.1	Herstellung der Eisen(0)-Komplexe 50 und 51	97
5.2	Herstellung des Eisen(0)-Komplexes 58	98
5.2.1	Thermolyse von 58	99
5.2.2	Umsetzung von 58 mit $P(OMe)_3$	99
5.2.3	Umsetzung von 58 mit CO	100
5.3	Darstellung des Eisen(0)-Komplexes 67	101
6	Umsetzungen mit Kohlendioxid	102
6.1	Umsetzung von Bis(dien)mono(alkylphosphan)eisen(0)-Komplexen mit CO_2	102
6.2	Herstellung von 69	102
6.2.1	Veresterung von 69	105
6.2.2	Umsetzung von 69 mit CO_2	105
6.2.3	Umsetzung von 69 mit MSA	105
6.2.4	Umsetzung von 69 mit ESA	106
6.2.5	Tempern von 69 in THF	106
6.2.6	Herstellung des 3-Ethylhexansäuremethylesters (86)	107
6.2.7	Herstellung der Hexa-(E)-3,(E)-7-dien-1.10-disäure (91)	107
6.3	Herstellung des Dimethylesters der 2-Ethylidenbutandisäure (103)	109
6.4	Herstellung von 105a-c und 107	110
6.5	Herstellung von 108 und 109	111
6.5.1	Protonolyse von 108/109	112
6.5.2	Umsetzung von 108/109 mit MSA	112
6.5.3	Veresterung des MSA-Komplex-Assoziats	113
7	Kupplungsreaktionen von Ethen mit CO_2	113

7.1	Herstellung des Propansäuremethylesters (120)	113
7.2	Herstellung der Diester 121 und 122	114
8	Herstellung des Komplexes 129	116
C	**Literatur**	117
D	**Anhang**	

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
acac	acetylacetonato
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
CDT	1,5,9-trans,trans,trans-Cyclododecatrien
CI	Chemische Ionisation
COD	1,5-cis,cis-Cyclooctadien
COSY	Correlated Spectroscopy
COT	1,3,5,7-Cyclooctatetraen
Cp^*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
d	Tage
d	deutero
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCPE	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DMPE	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
FID	Flammenionisationsdetektor
Fp.	Fließpunkt
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung, Gleichungssystem
h	Stunden
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HV	Hochvakuum (ca. 10^{-6} bar)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
L	Ligand

Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multiplett
M^+	Molekülion
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrum
MSA	Maleinsäureanhydrid
n	normal
N	Normalität
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-5}bar)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
prim	primär
q	Quartett
R	aliphatischer oder aromatischer Rest
RT	Raumtemperatur (ca. 20°C)
S.	Seite
sek	sekundär
t	Triplett
T	Temperatur
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
ν	Wellenzahl
Zers.	Zersetzung

A Allgemeiner Teil

1 Einleitung

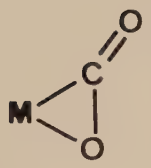
Reaktionen von Kohlendioxid mit metallorganischen Verbindungen der Hauptgruppenmetalle werden schon seit langem intensiv untersucht. Am Beginn dieser Entwicklung stand die von Grignard 1901 gefundene Umsetzung[1] von Kohlendioxid mit Alkylmagnesiumhalogeniden zu Carbonsäuren, eine Reaktion, die bis heute vielfältig in der technischen und präparativen organischen Chemie genutzt wird.

$$RMgX + CO_2 \longrightarrow RCO_2MgX \xrightarrow{H_3O^{(+)}} RCO_2H \qquad (1)$$

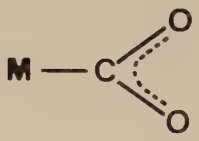
Kohlendioxid ist neben Wasser das thermodynamisch stabilste Verbrennungsprodukt der Kohlenwasserstoffe. Um ausgehend von diesem energiearmen Molekül zur selektiven Bildung spezifischer organischer Verbindungen zu gelangen, müssen spezielle Reaktionswege zu seiner Aktivierung beschritten werden.

So hat in neuerer Zeit die Möglichkeit, das Kohlendioxid durch Komplexierung an Übergangsmetalle als C_1-Baustein für neuartige organische Synthesen nutzbar zu machen, zunehmende Aufmerksamkeit der präparativen Chemiker erlangt[2].

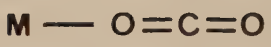
Kohlendioxid besitzt eine deutliche Elektrophilie am C-Atom, am Sauerstoffatom hingegen schwach nucleophile Eigenschaften. Zusammen mit der zusätzlich vorhandenen π-Donor- und Akzeptor-Wirkung der C=O-Doppelbindungen ergeben sich daher folgende Bindungsmöglichkeiten in ein- und zweikernigen Übergangsmetallkomplexen:



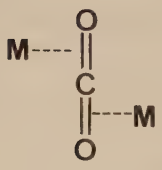
1



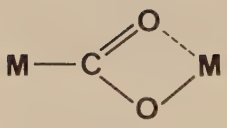
2



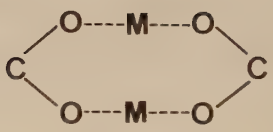
3



4



5

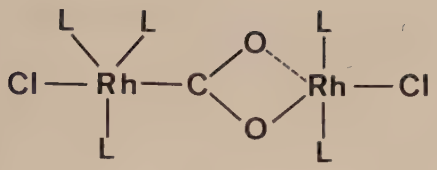


6

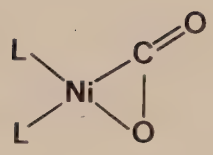
Abb.1

In 1 bzw. 4 ist das CO_2 über die π-Elektronen einer bzw. beider C=O-Doppelbindungen an die Metallatome η^2-gebunden, hingegen fungiert es in 2 als ein elektrophiler η^1-Ligand. In 3 und 6 wirkt es als Nucleophil und bildet eine oder mehrere M-O-Bindungen aus. In den Bindungsverhältnissen der Struktur 5 kommen sowohl seine elektrophilen wie nucleophilen Eigenschaften für die Koordinierung an zwei Metallzentren zum Tragen.

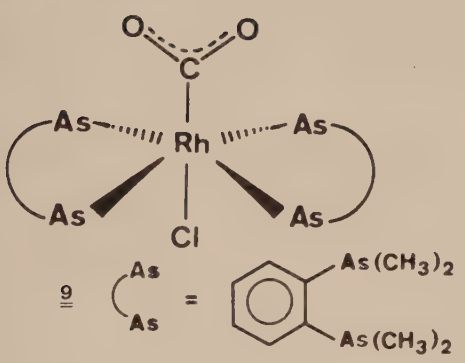
Abb.2 zeigt einige in der Literatur beschriebene Beispiele für CO_2-Komplexe.

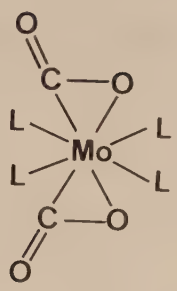


7 L = PPh_3



8 L = PCy_3





10 L = PMe_3

Abb. 2

Die erste direkte Darstellung eines Übergangsmetall-CO_2-Komplexes gelang Vol'pin et al. im Jahr 1969[3]. Die Autoren erhielten 7 durch Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Tris(triphenylphosphan)rhodiumchlorid. Sie ordneten dem Komplex aufgrund von Folgereaktionen eine Struktur gemäß 5 zu. Iwashita und Hayata[4] hatten einen vergleichbaren Komplextyp schon auf indirektem Wege beim Behandeln von $[(Ph_3P)_2Rh(CO)_2]_2$ mit Sauerstoff erhalten.

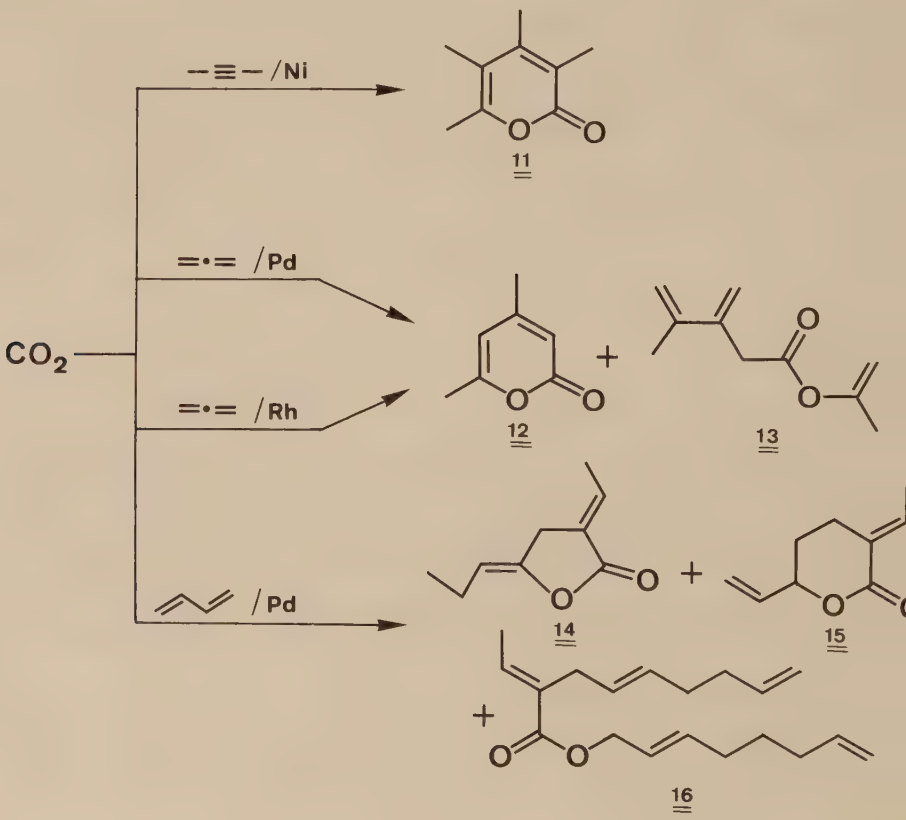
Von Aresta et al.[5] wurde 1975 durch eine Kristallstrukturuntersuchung belegt, daß das Kohlendioxid im Komplex 8 η^2-gebunden ist. Demnach liegt es in 8 nicht mehr

linear wie im Grundzustand vor, sondern es hat eine gewinkelte Form eingenommen. Es ist durch die Komplexierung an Ni(0) somit aktiviert worden.

9 und 10[6),7)] stellen weitere Komplextypen dar, in denen CO_2 an ein Übergangsmetall gebunden ist. In 10 sind dabei erstmals auch zwei CO_2-Moleküle an ein Metallzentrum koordiniert.

Wie aus diesen Beispielen hervorgeht, besitzt das CO_2 ausgeprägte Fähigkeiten, mit Metallzentren in Wechselwirkung zu treten.

Neben den "klassischen" Insertionsreaktionen von CO_2 in die M-C-Bindung[8)] ist bei Übergangsmetallkomplexen auch ein CO_2-Einschub in M-H-, M-N- und M-O-Bindungen[9)] möglich.

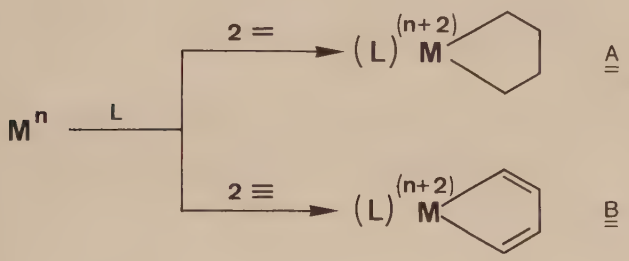


Schema 1

Die Aktivierung von CO_2 an Übergangsmetallen kann außerdem zu katalytischen Umsetzungen mit ungesättigten Cosubstraten ausgenutzt werden (Schema 1). So führt die Ni(0)-katalysierte Reaktion von Alkinen mit CO_2 zu 2-Pyronen 11[10]. Ebenfalls 2-Pyrone (12) und Ester vom Typ 13 sind an Pd-[11] bzw. Rh-Katalysatoren[12] aus Allen und CO_2 zugänglich. Mit Butadien werden am Pd-System fünf-[13] bzw. fünf- und sechsgliedrige Lactone (14,15) sowie längerkettige acyclische Ester 16[14] erhalten.

Eine neuartige Methode zur CC-Verknüpfung zwischen CO_2 und CC-, CN- und CO-Mehrfachsystemen wurde in den letzten Jahren gefunden[15),16)].

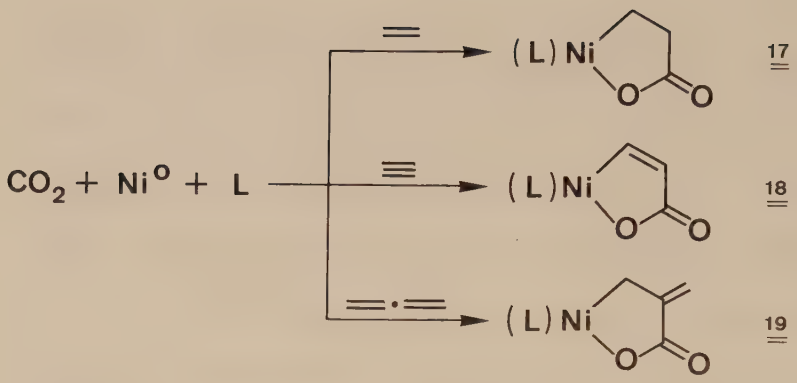
Bekannt war, daß Alkene oder Alkine an Ligand-Übergangsmetall-Komplexen im Sinne einer oxidativen CC-Kupplung zu Metalla-Fünfringen vom Typ A bzw. B reagieren[17)]:



Schema 2

Die Ausbildung von drei neuen σ-Bindungen ist von einer formalen Oxidation des Metalls begleitet, d. h. zwei Elektronen werden vom Metall zur Ausbildung zweier M-C-Bindungen geliefert.

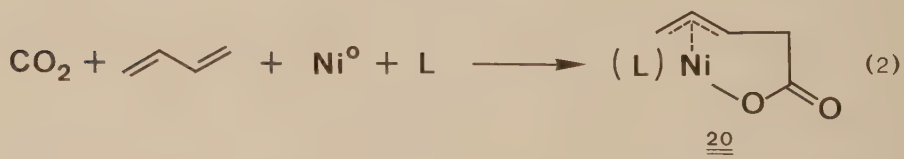
Analog hierzu ist es möglich, CO_2 so an Nickel(0)-Systemen zu aktivieren, daß bei Anwesenheit eines geeigneten Cosubstrats ebenfalls Fünfringe gebildet werden (Schema 3), z. B. die Oxanickelacyclen 17 - 19[18),19),20)].



Schema 3

Die Oxanickelacyclopentenone 18 können als Zwischenstufen in der nickelkatalysierten 2-Pyron-Synthese angesehen werden[21].

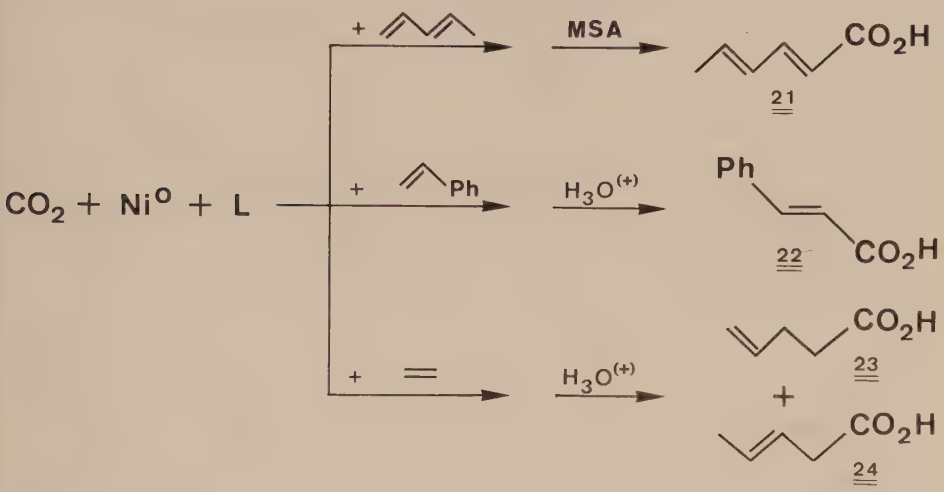
Die Kupplungsreaktionen von 1,3-Butadien bzw. substituierten 1,3-Dienen mit CO_2 am Nickel(0)-System führen zu den η^3-Allylnickelcarboxylatkomplexen 20 (Gl. 2)[22]. Walther et al.[23] haben einen Komplex dieses Typs kristallographisch untersucht und die η^3-Allylstruktur belegt.



Die Zersetzung der aus 1,3-Pentadien und CO_2 gebildeten Carboxylat-Komplexe mit MSA führt - ohne Hydrolyse - zur 2,4-Hexadiensäure (21) (Schema 4)[24].

Mit dem Liganden 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) läßt sich auch Styrol mit CO_2 am Nickel(0)-System so kuppeln, daß nach der Hydrolyse die Zimtsäure (22)

gebildet wird[25]. Ebenfalls an diesem System sind aus Ethen und CO_2 die n-Pentensäuren 23 und 24 leicht zugänglich[26].



Schema 4

Bei den drei letztgenannten Umsetzungen geht man von ungesättigten Verbindungen aus und erhält als Produkte wieder ungesättigte Systeme, deren Summenformel identisch mit der Summe derjenigen der Edukte ist. Diese Beispiele können somit als Basisreaktionen für die katalytische Bildung von Carbonsäuren aus CO_2 und CC-Mehrfachsystemen an Ni(0)-Komplexen angesehen werden.

2 Aufgabenstellung

Nachdem nun über die CO_2-Aktivierung durch Ni(0)-Systeme eine Vielzahl von präparativ nützlichen Carbonsäuresynthesen entwickelt worden war, sollte es Gegenstand

dieser Arbeit sein zu untersuchen,

a) ob auch am (L)Fe(0)-System Kupplungsreaktionen zwischen CO_2 und ungesättigten Substraten möglich sind,

b) ob solche Kupplungsreaktionen zu neuartigen, an Ni(0)-Komplexen nicht beobachteten CC-Verknüpfungsprodukten führen.

Für eine katalytische Bildung von Carbonsäuren am Ligand-Übergangsmetall-System ist eine leichte Spaltbarkeit der M-O-Bindung erforderlich. Da die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Eisen und Sauerstoff jedoch höher als zwischen Nickel und Sauerstoff ist, war zu erwarten, daß eine Katalyse am Ligand-Eisen-System weniger begünstigt als am Nickel sein sollte.

3 Eisen/Magnesium - induzierte Kupplung von Alkinen mit CO_2

Für die Ni(0)-induzierten Kupplungsreaktionen stehen mit dem $(COD)_2Ni$ und dem CDT-Ni[27] zwei Komplexe zur Verfügung, aus denen sich leicht geeignete Startkomplexe mit freien Koordinationsstellen in situ generieren lassen, wenn die Cycloolefinliganden durch Phosphane oder Amine verdrängt werden.

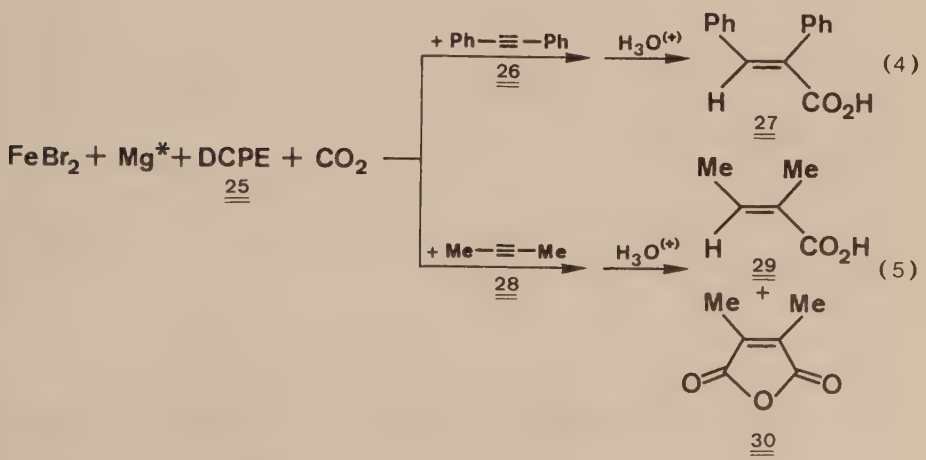
Entsprechende Eisen(0)-Komplexe jedoch sind weniger leicht zugänglich. So ist der dem $(COD)_2Ni$ analoge 16e-Komplex $(COD)_2Fe$ nur durch Verdampfen von elementarem Eisen in einen auf -120°C gekühlten Film von 1,5-COD und Ethylcyclohexan erhältlich[28]. Außerdem ist er wegen seiner niedrigen Zersetzungstemperatur (-40°C) sehr schwer zu handhaben.

18e-Fe(0)-Olefin-Komplexe sind wiederum so stabil, daß aus ihnen die Olefin-Liganden nur durch stark basische Chelatbildner verdrängt werden können (z. B. Gl. 3)[29].

$$(COT)_2Fe + 2\,bipy \xrightarrow[-2\,COT]{} (bipy)_2Fe \qquad (3)$$

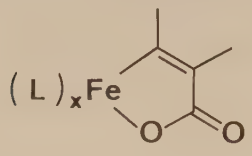
Da Eisen(0)-Verbindungen auch durch Reduktion von Eisen(II)-Salzen mit Magnesium darstellbar sind[30], eröffnet sich jedoch die Möglichkeit, vielleicht die auf diesem Wege erhaltenen Komplexe in situ mit Alkinen und CO_2 zur Reaktion zu bringen.

Versetzt man eine Lösung von $FeBr_2$ und DCPE (25) in THF mit Diphenylacetylen (26) und tropft dieses Gemisch zu aktiviertem Magnesium*), so tritt bei leichter Erwärmung spontan eine dunkelrote Färbung der Suspension auf. Einleiten von CO_2 wenige Minuten nach Eintritt der Farbreaktion, 15 h Reaktionszeit, Abdestillieren des THF und saure Hydrolyse des Rückstands ergibt in 94% Ausbeute (bez. auf $FeBr_2$) die (E)-α-Phenylzimtsäure 27 (Gl. 4).

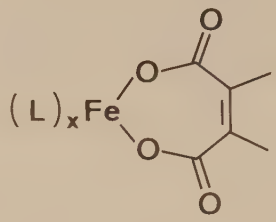


*)Als aktiviertes Magnesium (Mg^*) wird eine Suspension von Magnesium-Sand der Korngröße 50 mesh in THF bezeichnet, die mit zwei bis drei Tropfen Ethylbromid versetzt wurde.

Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Umsetzung, wenn nicht 26, sondern 2-Butin (28) als Reaktionspartner eingesetzt wird. Man erhält jedoch nun ein Spektrum von CC-Verknüpfungsprodukten, in dem die Tiglinsäure 29 und das Dimethylmaleinsäureanhydrid 30 die Hauptkomponenten sind. Während 29 das Resultat einer 1/1 CC-Verknüpfung zwischen 2-Butin und CO_2 darstellt, kann 30 nur durch Reaktion von zwei Moläquivalenten CO_2 mit einem Äquivalent 28 und eine der sauren Hydrolyse folgende Wasserabspaltung erklärt werden.



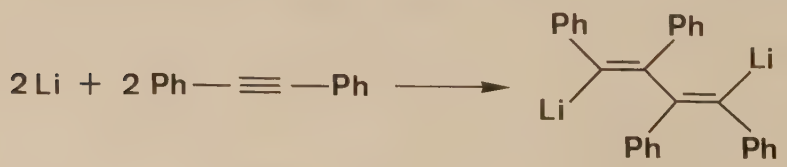
C



D

Versuche, die möglicherweise gebildeten Ferraheterocyclen C oder durch anschließende CO_2-Insertion aus C hervorgegangenen Komplexe D vor der sauren Hydrolyse zu isolieren, scheiterten jedoch, da die Komplexgemische in den gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Es konnte somit auch nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob die Kupplungsreaktionen übergangsmetallinduziert sind oder ob auch das elementare Magnesium einen unmittelbaren Einfluß auf die Produktbildung hat.

Aus der Literatur[31] ist bekannt, daß Hauptgruppenmetalle mit Alkinen unter Ausbildung einer Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung kuppeln können, z. B. bildet Lithium mit Diphenylacetylen die 1,4-Dilithioverbindung 31.



(6)

26 31

Das aktivierte Magnesium könnte mit den eingesetzten Alkinen zu vergleichbaren metallorganischen Verbindungen abreagieren. In Gegenwart von CO_2 kann daraufhin leicht eine Grignard-Reaktion ablaufen. Die saure Hydrolyse der so entstandenen Verbindungen würde ebenfalls die isolierten und charakterisierten Produkte 27 bzw. 29 und 30 liefern.

Aus diesen Gründen wurde die in-situ-Reaktionsführung (Reduktion der Eisensalze mit Magnesium bei gleichzeitiger Alkin- und CO_2-Zugabe) nicht weiter verfolgt. Es mußte stattdessen nach reaktiven Eisen(0)-Komplexen gesucht werden, die als stabilisierende Liganden z.B. Amine oder Phosphane enthalten.

Die meisten bisher beschriebenen Eisen(0)-Verbindungen sind jedoch durch Kohlenmonoxid, eine starke π-Säure, stabilisiert. Daraus ergibt sich eine Verringerung der Basizität des Metallzentrums, wodurch die Komplexierung des schlechten Elektronendonators CO_2 außerordentlich erschwert wird.

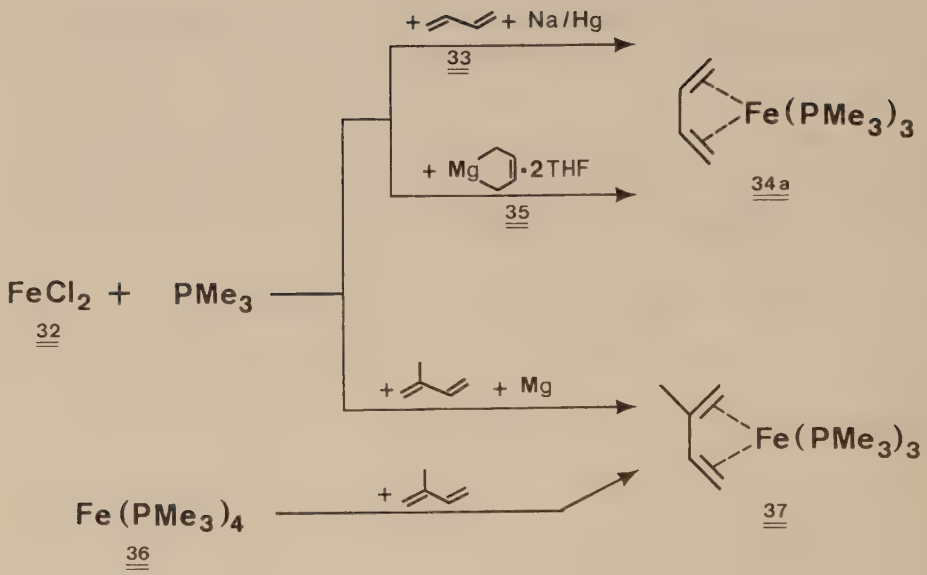
Das Augenmerk wurde deshalb auf CO-freie Eisen(0)-Komplexe gerichtet, von denen in der Literatur erst einige wenige, darunter besonders 1,3-Diolefin-Verbindungen mit Phosphanliganden beschrieben sind.

4 Alkadien-Trialkylphosphan-Eisen(0)-Komplexe

4.1 Darstellung der Komplexe

4.1.1 Mono(1,3-Butadien)-Tris(trialkylphosphan)-Eisen(0)-Komplexe

Das η^4-1,3-Butadien-Tris(trimethylphosphan)-Eisen(0) (34a, Schema 5) ist gleichzeitig von zwei Arbeitsgruppen[32),33)] ausgehend von $FeCl_2$ (32), jedoch unter Einsatz verschiedener Reduktionsmethoden, dargestellt worden. Als Reduktionsmittel wurde einmal das monomere Magnesacyclopent-3-en·2THF[34)] (35) und im anderen Fall Natriumamalgam unter Zusatz von 1,3-Butadien verwendet.

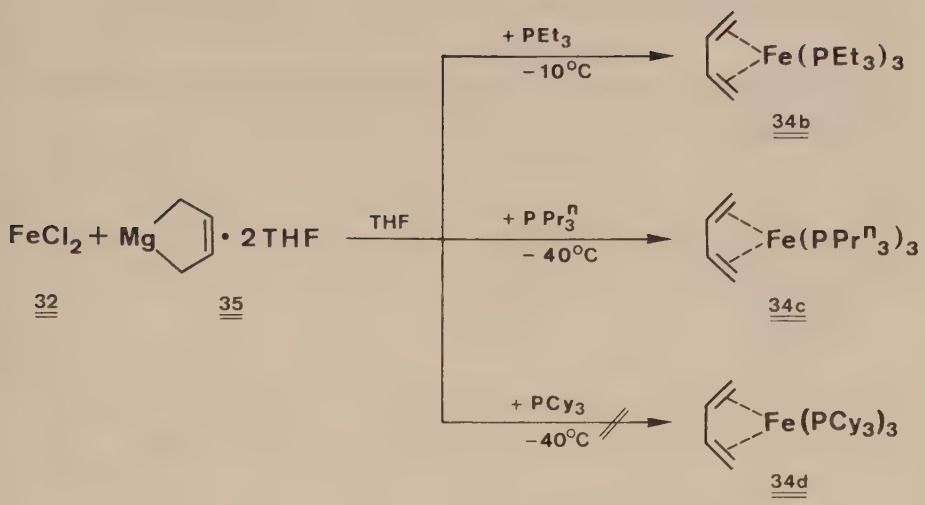


Schema 5

Das zu 34a homologe η^4-2-Methyl-1,3-Butadien-tris(trimethylphosphan)Eisen(0) (37) wurde zuerst durch Ligandenverdrängung aus (36), in höheren Ausbeuten jedoch durch Reduktion von 32 mit Magnesium in Gegenwart des Diens erhalten[35].

Durch NMR-spektroskopische Messungen an diesen Komplexen ist nachgewiesen worden, daß das 1,3-Butadien ans Metallzentrum η^4-gebunden ist. Somit kann das Metall in ihnen als nullwertig bezeichnet werden.

In Anlehnung an das Verfahren der Reduktion von $FeCl_2$ mit 35 lassen sich, wie ich fand, noch weitere PR_3- 1,3-Butadien-Fe(0)-Komplexe herstellen (Schema 6).



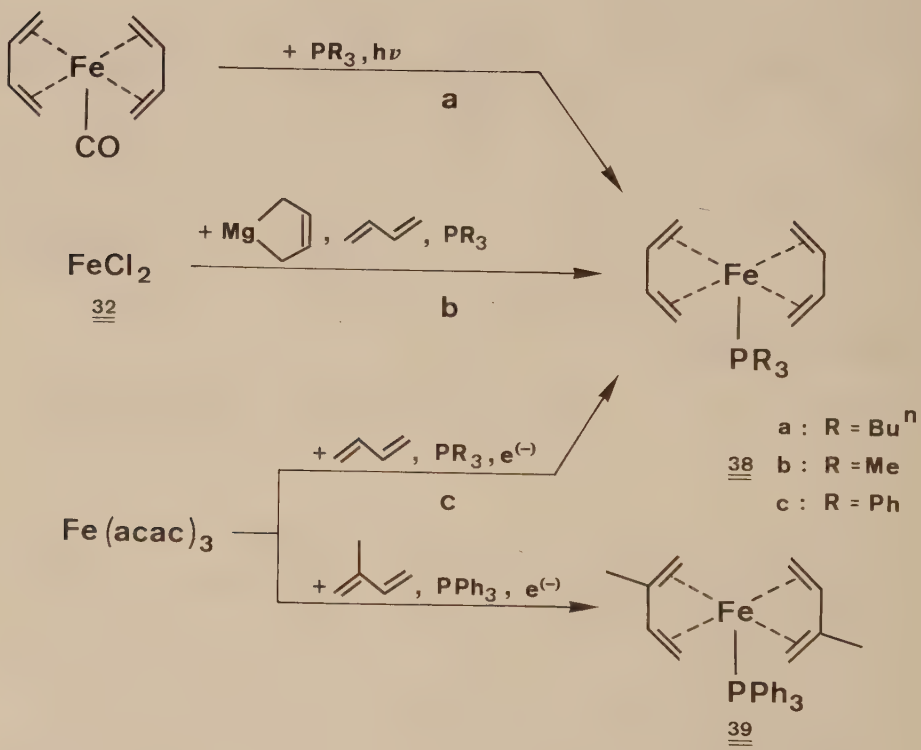
Schema 6

Die im Schema 6 aufgeführten Eisen(0)-Komplexe können jedoch nur dann in guten Ausbeuten isoliert werden, wenn bei der Umsetzung bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Während die Darstellung von 34a (L = PMe_3) noch bei Raumtemperatur möglich ist (78% Ausbeute), gelingt sie beim entsprechenden PEt_3-Komplex 34b nur bei -10°C (68% Ausbeute). Eine noch tiefere Temperatur muß eingehalten werden, wenn der Ligand PPr^n_3 eingesetzt wird, man erhält dann bei -40°C den Komplex 34c in ca. 38% Ausbeute.

Bei Einsatz des sterisch sehr anspruchsvollen PCy_3 führt auch ein weiteres Absenken der Reaktionstemperatur nicht zu 34d. Es entsteht hingegen, neben der Abscheidung von elementarem Eisen, ein neuer Komplextyp mit zwei Butadien- und einem Phosphanliganden.

4.1.2 Bis(1,3-Butadien)-Mono(trialkylphosphan)-Eisen(0)-Komplexe

Komplexe dieses Typs sind ebenfalls nur mit wenigen Beispielen in der Literatur beschrieben (Schema 7).

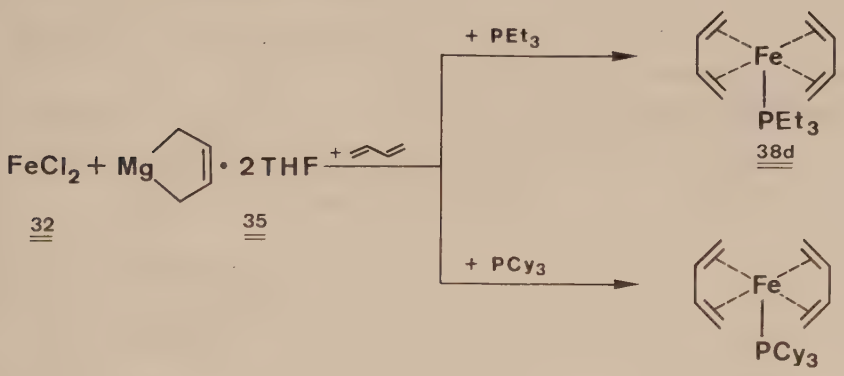


Schema 7

So ist z. B. 38a auf dem Wege des photochemisch induzierten Ligandenaustauschs von CO durch R_3P aus Bis(1,3-Butadien)-Eisenmonocarbonyl[36] zugänglich. 38b ist aus $FeCl_2$ durch Reduktion mit 35 in Gegenwart von 33 und des Phosphans[37] darstellbar. 38c und 39 lassen sich nach Literaturangaben[38] durch elektrochemische Reduktion

von Eisen(III)salzen an einer Hg-Kathode in Gegenwart von Triphenylphosphan und des entsprechenden 1,3-Diens erhalten.

Für die Darstellung von weiteren Bis(1,3-Dien)-Eisen-Monophosphan-Komplexen wurde wiederum auf die schon bewährte Reduktion von $FeCl_2$ mit 35 in Gegenwart der Liganden zurückgegriffen (Schema 8).



Schema 8

Führt man die Reduktion von 32 mit 35 in Gegenwart von PR_3 nicht im Molverhältnis 1/1/3, sondern 1/1/1, jedoch unter Zugabe von 1,3-Butadien (33) durch, so läßt sich nun mit R=Et bei Raumtemperatur der Bis(1,3-Butadien)monophosphan-Eisen(0)-Komplex 38d in 75% Ausbeute herstellen. Auf dem gleichen Wege ist mit R=Cy der Komplex 38e, allerdings nur bei -30°C, in 32% Ausbeute zugänglich.

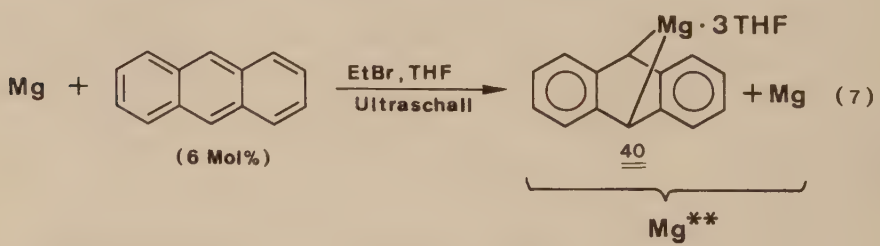
4.1.3 Tris(trimethylphosphan)-Eisen(0)-Komplexe mit substituierten 1,3-Dienen

Die Reduktion von $FeCl_2$ (32) mit Magnesacyclopenten (35) erlaubt somit die Darstellung einer Reihe unterschiedlicher $(PR_3)_xFe(1,3\text{-Butadien})_y$-Komplexe mit x=3 und y=1 bzw. x=1 und y=3 in guten Ausbeuten.

Es ist jedoch nicht möglich, dieses elegante Verfahren auch uneingeschränkt auf den Einsatz substituierter 1,3-Butadiene auszudehnen, und zwar aus folgenden Gründen:

So ist z. B. aus 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien und Magnesium nur nach einer aufwendigen mehrstufigen Aktivierung des Magnesiums das 2,3-Dimethyl-2-buten-1,4-diyl-magnesium als 1/1-Addukt erhältlich[39]. Weiterhin bilden Myrcen, α-Phellandren und Isopren bei der Umsetzung mit Magnesium nur Polymere[40),41)]. Diese können nicht mehr als Reduktionsmittel eingesetzt werden. 1,3-Pentadien ist sehr inaktiv und bildet mit Magnesium überhaupt kein Addukt[42)].

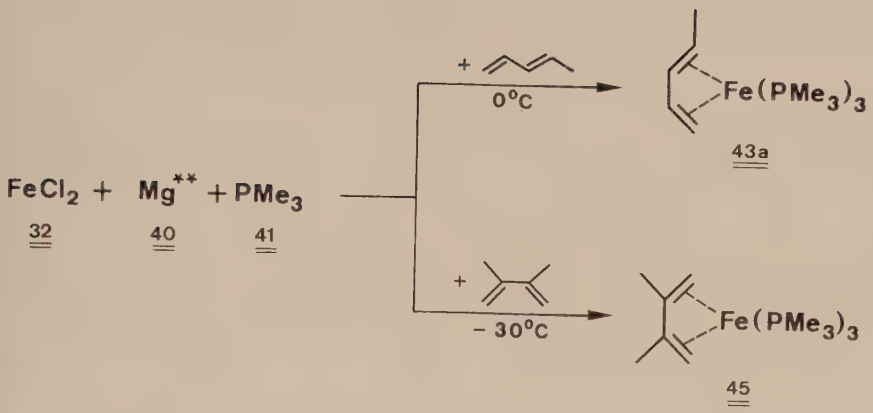
Als alternative Darstellungsmethode für PR_3-Fe(0)-Komplexe mit alkylsubstituierten 1.3-Dienen wurde deshalb die Reduktion von 32 mit aktiviertem Magnesium in Gegenwart der inaktiven Diene und des zur Stabilisierung erforderlichen PR_3 gewählt.



(7)

Dabei wurde das Magnesium nach einer von B. Bogdanović[43)] und H. Bönnemann[44)] entwickelten Methode durch Zusatz von 6 Mol-% Anthracen, einem Tropfen EtBr und anschließender Ultraschallbehandlung in THF aktiviert. Dies führt zur Bildung des orangefarbenen Addukts 40 (Mg^{**}), welches ein sehr effektives Reduktionsmittel für Übergangsmetallsalze ist.

Gibt man zu einer Suspension von 40, PMe_3 (41) und (E)-1,3-Pentadien (42) (Molverhältnis 1/3/1) bei 0°C in THF portionsweise die äquimolare Menge $FeCl_2$, so läßt sich jetzt auch der Komplex 43a in 48% Ausbeute isolieren (Schema 9). Bei Einsatz des 2.3-Dimethyl-1,3-Butadiens (44) an Stelle von 42 entsteht, wenn die Reaktion nun bei -30°C durchgeführt wird, der Komplex 45 in 24% Ausbeute.

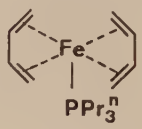


Schema 9

4.2 Einfluß der R_3P-Liganden auf das Reaktionsverhalten der Komplexe

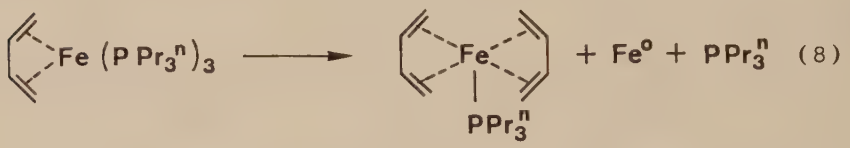
Bei der Darstellung der drei homologen Komplexe 34a, 34b und 34c machte sich eine schrittweise zunehmende Instabilität beim Übergang von R = Me über Et zu Pr^n bemerkbar. Zur Erzielung guter Ausbeuten mußte jeweils bei tieferer Temperatur reduziert werden. In Übereinstimmung hiermit weisen die Zersetzungspunkte der kristallinen Verbindungen und ihr Verhalten im Massenspektrometer einen ähnlichen Gang auf. Während 34a bis 120°C stabil ist und einen Molekülpeak m/z 338 liefert, zersetzt sich 34b schon bei 48°C und zeigt im MS als größtes auftretendes Bruchstück m/z 346 entsprechend M^+ - PEt_3. 34c schmilzt schon bei 44°C, hat allerdings mit einem Zersetzungspunkt von 65°C wieder gegenüber dem PEt_3-Homologen eine leicht erhöhte thermische Stabilität, wohingegen die MS-Analyse ein unerwartetes Ergebnis liefert. Es sind weder der Molekülpeak m/z 590 noch durch Ligandabspaltung daraus hervorgehende Bruchstücke nachzuweisen. Jedoch tritt bei m/z 324 ein Molekülion auf, dem auf-

grund seines Fragmentierungsmusters der Komplex 38f zugeordnet werden kann.



38f

Die Intensität dieses Molekülpeaks ist zu hoch, um eine Verunreinigung des Produkts 34c mit 38f anzunehmen, außerdem fehlt das für 38f zu erwartende Singulettsignal im ^{31}P-NMR-Spektrum. Der Komplex 38f muß demnach im Massenspektrometer durch eine Umlagerung aus 34c entstanden sein.



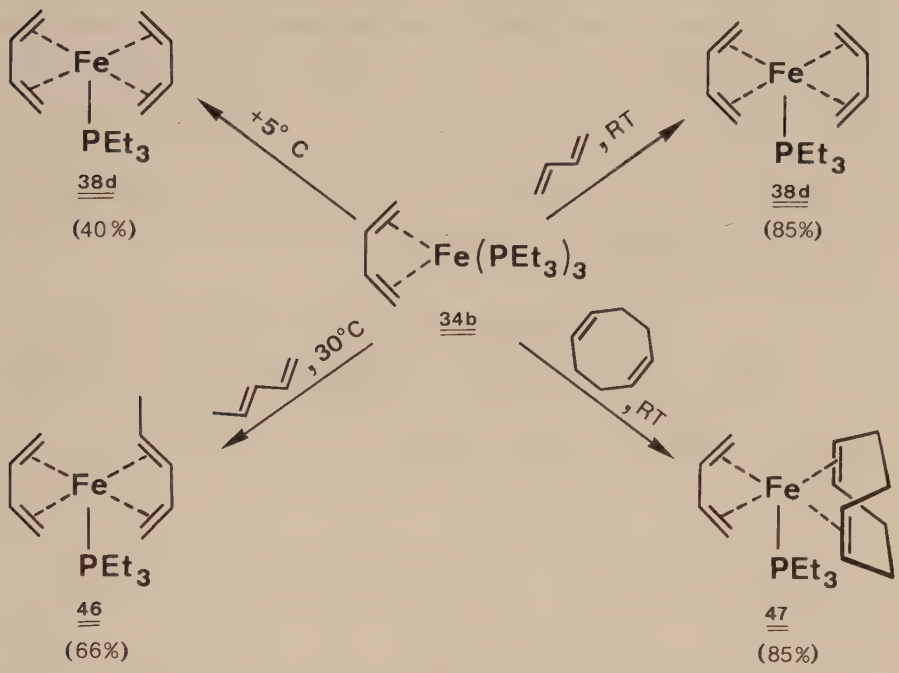
34c 38f

Bei der Bildung von 38f aus 34c gemäß Gl. 8 handelt es sich um eine Substitution von Phosphan- durch Olefin-Liganden. Dies ist ein in der metallorganischen Chemie weit weniger häufig beobachteter Reaktionstyp als der umgekehrte Fall, der Austausch von Olefinen durch Phosphane in der Koordinationssphäre des Metallzentrums. Das war ein Anlaß, diese Reaktion auch an den niederen Homologen von 34c zu untersuchen.

Der Trimethylphosphan-Komplex 34a ist in Toluol noch bei 80°C längere Zeit stabil[33]. In THF hingegen zersetzt er sich oberhalb von 60°C - auch in Gegenwart von 2 bar 1,3-Butadien - vollständig. Es konnte keine Substitution der Phosphanliganden nachgewiesen werden.

34b löst sich in kaltem THF mit grüner Farbe. Wird diese Lösung auf 5°C erwärmt, so ist eine langsame Farbänderung nach orange und die Abscheidung von elementarem

Eisen zu beobachten. Nach Abfiltration des Eisen(0) erhält man jetzt den bereits auf unabhängigem Wege dargestellten Komplex 38d in 40% Ausbeute (Schema 10).



Schema 10

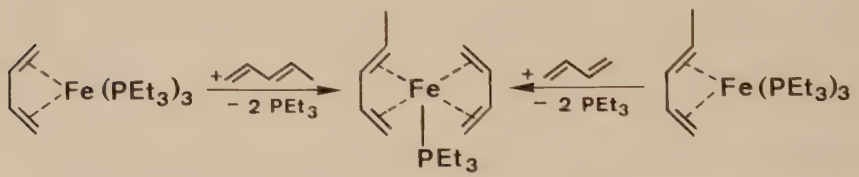
Löst man hingegen 34b in THF unter Zugabe von zwei Moläquivalenten 1,3-Butadien, so erfolgt keine Eisenabscheidung mehr, sondern es entsteht jetzt 38d in 85% Ausbeute. Daraus ist zu schließen, daß 38d stabiler ist als 34b, obwohl beides 18e-Komplexe sind. Dies kann mit dem zweifachen Chelat-Effekt der 1,3-Diene in 38d erklärt werden.

Die Umsetzung von 34b plus 1,3-Butadien zu 38d stellt somit eine neuartige Reaktion zur Herstellung von weiteren Bis(1,3-Dien)-Eisen-Triethylphosphan-Komplexen dar. Es sollten sich nach dieser Methode jedoch auch zwei unterschiedlich substituierte 1,3-Diene am zentralen PEt_3-Fe(0)-Komplexrumpf fixieren lassen. Dazu wurde 34b bei tiefer Tem-

peratur mit 1,3-Pentadien (42) (Molverhältnis 42/34b = 5/1) versetzt und auf 30°C erwärmt. Es konnte nun tatsächlich der 1,3-Pentadien-1,3-Butadien-PEt_3-Eisen(0)-Komplex 46 in 66% Ausbeute isoliert werden.

Um herauszufinden, ob diese Umsetzung auch mit Dienen, in denen die Doppelbindungen isoliert vorliegen, möglich ist, wurde der Chelatbildner 1,5-COD eingesetzt. Beim Lösen von 34d in 1,5-COD und Erwärmen auf Raumtemperatur fällt der Komplex 47 jetzt sogar in 85% Ausbeute an. Bemerkenswert ist, daß bei diesen Umsetzungen das bereits ans Eisen gebundene 1,3-Dien nicht auch durch andere 1,3- bzw. 1,5-Diene verdrängt wird. Die Rumpfstruktur (1,3-Butadien)Fe(PEt_3) ist demnach so stabil, daß sie in allen Reaktionen erhalten bleibt.

Wenn sich dieses Prinzip verallgemeinern läßt, dann sollte auch die Rumpfstruktur eines 1,3-Pentadien-Tris(triethylphosphan)eisen(0)-Komplexes 43b stabil sein. Demgemäß müßte man bei der Umsetzung von 43b mit 1,3-Butadien ebenfalls nur zur Verbindung 46 gelangen, nicht jedoch auch zu 38d (Schema 11).

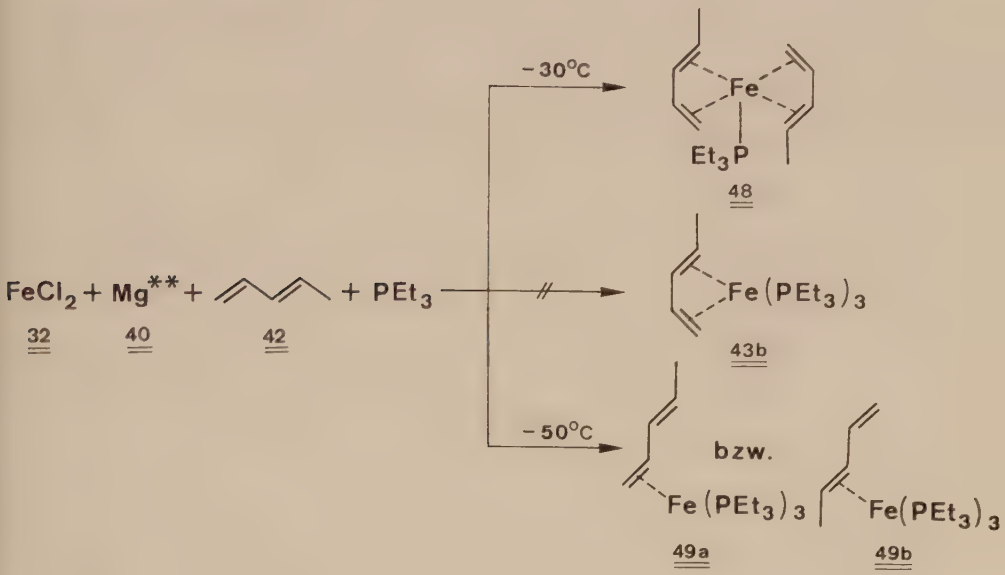


34b 46 43b

Schema 11

So wurde zunächst die Darstellung von 43b nach der bewährten Methode der Reduktion von $FeCl_2$ mit aktiviertem Magnesium in Gegenwart der Liganden versucht. Hierbei konnte jedoch nicht das gewünschte 43b isoliert werden, sondern es entstanden nun in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zwei neue Komplextypen. Die Umsetzung nach Schema 12 führte bei -30°C zu einem orangefarbenen, diamagnetischen Feststoff,

der aufgrund der MS- und ^{1}H-NMR-Analysen als Bis(1.3-Pentadien)triethylphosphan-Eisen(0) (48) identifiziert wurde. Bei -50°C hingegen entstand eine extrem instabile, dunkelgrün gefärbte, paramagnetische Verbindung. Ihre Zersetzungstemperatur liegt bei 0°C, das Fe/P-Verhältnis lt. Elementaranalyse ermittelt sich auf 1/3.

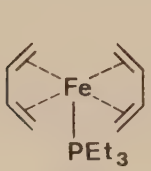


Schema 12

Der Paramagnetismus und die Temperaturempfindlichkeit lassen den Schluß zu, daß hier ein nur 16e-konfigurierter, koordinativ ungesättigter Eisen(0)-Komplex (vgl. $(PEt_3)_2Fe(C_2H_4)_2$. Seite 31) vorliegt. Demnach wäre das 1.3-Dien, wie in 49a/b formuliert, nur η^2-gebunden.

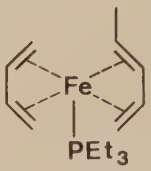
Da keine NMR-Messungen möglich waren, konnte naturgemäß nicht zwischen den beiden Isomeren a und b unterschieden werden. Für die Annahme eines η^2-gebundenen

1,3-Diens spricht auch das Ergebnis der Umsetzung mit 1,3-Butadien in Diethylether bei -30°C. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde neben elementarem Eisen ein Komplexgemisch, welches aus drei Komponenten bestand, erhalten. Die Auftrennung des Gemischs war nicht möglich, jedoch zeigte das Massenspektrum drei Molekülpeaks, die den Verbindungen 38d, 46 und 48 zuzuordnen waren. In Übereinstimmung damit lieferte das ^{31}P-NMR-Spektrum drei Singulett-Signale, deren Verschiebungen identisch mit denen der Reinsubstanzen waren. Deshalb war eine Zuordnung zu den drei im Folgenden aufgeführten Komplexen und eine Ausbeuteberechnung anhand der abgeschätzten Signalintensitäten möglich (% Ausbeute in Klammern):



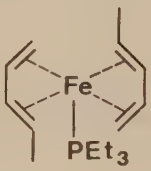
38d

(25)



46

(4.1)



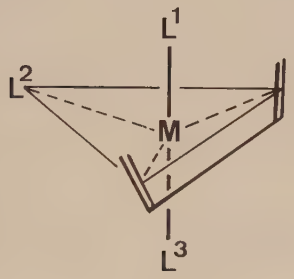
48

(5.7)

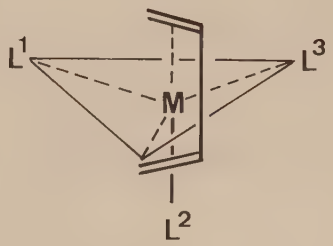
Während sich die η^4-gebundenen 1,3-Diene nicht durch ein anderes Dien aus diesen Komplexen verdrängen lassen, ist bei η^2-gebundenen Dienen hier eine solche Reaktion leicht möglich. Infolgedessen ist das aus 49 sowohl durch Ersatz des 1,3-Pentadiens als auch zweier PEt_3-Liganden mit 1,3-Butadien gebildete 38d das Hauptprodukt. Nur in geringen Anteilen finden sich auch die Komplexe, die durch alleinige Substitution von zwei PEt_3-Liganden mit 1,3-Butadien oder mit 1,3-Pentadien, das während der Umsetzung freigeworden sein muß, entstanden sind.

4.3 Geometrie der Komplexe

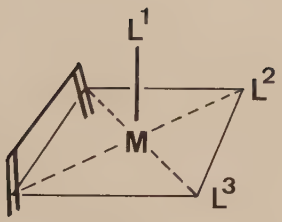
Alle bisher beschriebenen 18e-Alka-1,3-dien-Trialkylphosphan-Eisen(0)-Komplexe sind pentakoordiniert. Für diesen Strukturtyp sind zwei Geometrien, die trigonale Bipyramide oder die quadratische Pyramide möglich. Diese sind am Beispiel der Mono-Dien-Tris-(phosphan)-Komplexe in folgender Abbildung vergleichend aufgeführt:



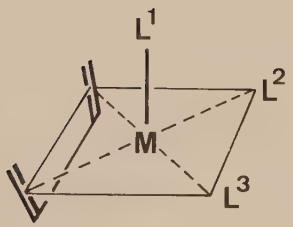
E



F



G



H

Abb.3

Eine Unterscheidung zwischen der trigonal-bipyramidalen und der quadratisch-pyramidalen Geometrie sollte anhand der ^{31}P-NMR-Spektren möglich sein. Komplexe der Formen E und F sollten drei Resonanzsignale im Intensitätsverhältnis 1/1/1 liefern, die beiden Konfigurationen G und H hingegen AX_2- oder AB_2-Spinsysteme.

Tatsächlich ergeben die Phosphor-Resonanz-Messungen der Komplexe 34a-c AX_2 bzw. AB_2-Systeme. Auch 45 zeigt zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2/1, so daß für diese Komplexe die Strukturen E und F ausgeschlossen werden können.

Bei den Bis-1,3-Butadien-Monophosphan-Komplexen 38 können aus den ^{31}P-NMR-Spektren keine Aussagen über die Geometrien abgeleitet werden, da hier naturgemäß Singulett-Signale auftreten. Jedoch weisen die ^{1}H-NMR-Spektren dieser Komplexe nur drei Signale für die Protonen 1-3 (Abb. 4) auf, so daß auf eine symmetrische Anordnung der Dien-Liganden in 38 geschlossen werden kann, die ebenfalls nur in den Strukturtypen G und H realisierbar ist.

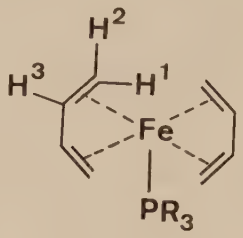


Abb. 4

Diese Befunde stimmen mit in früheren Untersuchungen an 1,3-Dien-Eisen-Tricarbonylkomplexen[45)] gemachten Beobachtungen überein.

Für den Komplex 43a kann aufgrund des ^{31}P-NMR-Spektrums keine Unterscheidung zwischen den Geometrien E/F und G/H getroffen werden. In beiden Fällen ist ein ABC-Spinsystem zu erwarten. Im Hinblick auf die für alle anderen Komplexe durchweg bestätigte quadratisch-pyramidale Struktur und deren Übereinstimmung mit früheren Befunden kann jedoch auch für 43a eine solche Konfiguration angenommen werden.

Am 1,5-COD-η^4-1,3-Butadien-Triethylphosphan-Fe(0) wurde schließlich eine pseudo-quadratisch-pyramidale Konfiguration durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.

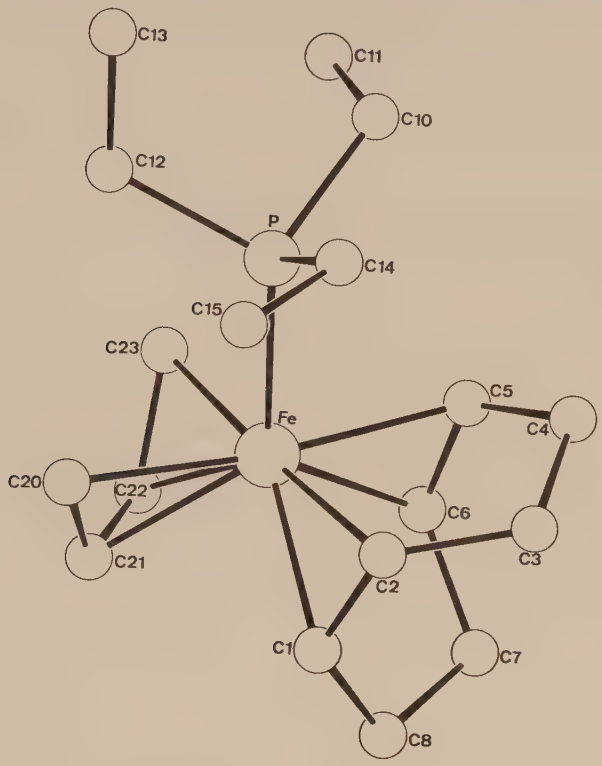


Abb. 5

Diese besagt, daß die Schwerpunkte der Bindungen C1-C2, C5-C6, C20-C21 und C22-C23 die Ecken der Basisfläche besetzen, aus der das Eisen-Atom um 0.54 Å in Richtung des die apikale Position einnehmenden Phosphor-Atoms herausgehoben ist.

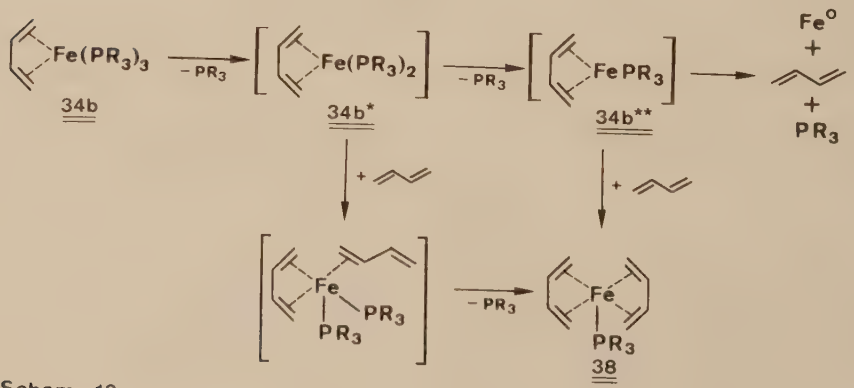
Der tetrahapto gebundene 1,3-Butadien-Ligand zeigt eine Koordination gemäß H (Abb.

3), d. h. die endständigen C-Atome weisen in Richtung der Pyramidenspitze. In seinen CC-Bindungsabständen deutet sich schwach eine lang-kurz-lang-Abfolge an (1.419(3), 1.402(3), 1.424(3) Å). Daraus läßt sich auf eine verstärkte Metall ⟶ Butadien- Rückbindung mit einer Beteiligung des LUMO Ψ_3(Butadien) in 47 schließen, was offenbar eine Folge der Basizität des PEt_3-Liganden ist.

4.4 Zur thermodynamischen Stabilität von Tris(trialkylphosphan)-Eisen-Komplexen

Wie bereits in Kap. 4.2 beschrieben, reagiert 34b (mit PEt_3) in THF schon bei 5°C zu 38d unter Bildung von elementarem Eisen und Abspaltung von PEt_3. 34a (mit PMe_3) jedoch ist unter diesen Bedingungen stabil. Bei Temperaturen > 70°C erfolgt - auch in Gegenwart von 1,3-Butadien (2 bar) - nicht die Ausbildung von 38b, sondern vollständige Zersetzung.

Diese Reaktionen lassen sich am einfachsten durch folgendes Schema wiedergeben (Schema 13):



Schema 13

Durch schrittweise Abspaltung von Phosphan-Liganden entstehen zunächst aus 34b die 16- bzw. 14e- Rumpfkomplexe 34b* und 34b**. Diese können dann unterschiedlich abreagieren: Entweder sie zerfallen zu Butadien, elementarem Eisen und dem Phosphan oder aber sie stabilisieren sich in Gegenwart von Butadien zum Bis(butadien)-Komplex 38.

Diese unterschiedlichen Reaktionsfolgen sind offensichtlich vom gebundenen Phosphan-Liganden abhängig:

a) Bei Untersuchungen an phosphanstabilisierten Pd(0)- Komplexen fanden Kuran und Musco[46], daß die Geschwindigkeitskonstanten der Ligand- Abdissoziation in derselben Reihenfolge zunehmen, wie sich die von Tolman[47] definierten Kegelöffnungswinkel θ der Phosphane aufweiten. Überträgt man diesen Befund auf die Eisen(0)-Komplexe 34, so sollten die Dissoziationsschritte A und B (Schema 13) am langsamsten ablaufen, wenn der Ligand PMe_3 ist, am schnellsten hingegen bei L = PCy_3.

b) Die nachfolgende Stabilisierung wird um so leichter erfolgen, je weniger elektronegativ (schwächere Retro-Dativ-Bindung HOMO(Fe^0) —> LUMO(PR_3)) der Ligand ist.

Die elektronischen Eigenschaften von Phosphanliganden sind ebenfalls von Tolman anhand der ν-C=O -Streckschwingung von PR_3-Nickelcarbonyl-Vergleichsverbindungen (χ-Werte) klassifiziert worden. Einige charakteristische χ[48]- und θ-Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: *θ-WERTE UND ELEKTRONISCHE PARAMETER χ EINIGER PR_3-LIGANDEN*

Lig	χ (cm^{-1})	θ (°)
PCy_3	1.4	170
PPr^n_3	5.4	139
PEt_3	6.3	132
PMe_3	8.6	118

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

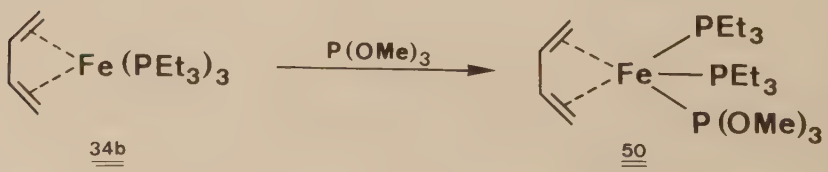
Bei 34a verläuft die Abdissoziation von PR_3 langsam und die Komplexierung eines zweiten Diens ist erschwert. Bei 34b hingegen ist die Ligandablösung beschleunigt und gleichzeitig die Tendenz zur Dien-Fixierung verstärkt. Damit in Einklang steht auch, daß sich 38a nur in max. 19% Ausbeute darstellen läßt, wohingegen dies bei 38d in 75% Ausbeute gelingt.

Der Einfluß der Kegelöffnungswinkel θ zeigt sich sehr drastisch bei Einsatz des sterisch sehr anspruchsvollen PCy_3-Liganden. Hierbei wird nur noch der Bis(1,3-Butadien)komplex 38e und nicht mehr der $(PCy_3)_3$-Mono(1,3-butadien)komplex 34d gebildet.

4.5 Substitution eines PEt_3-Liganden in 34b

Nachdem nun Verdrängungsreaktionen der PEt_3-Liganden in 34b durch Diene in einigen Varianten aufgefunden worden waren, wurde versucht, eine solche Substitution auch durch Alkine wie z. B. Diphenylacetylen oder 2-Butin zu erreichen. Dies gelang jedoch nicht. In der Literatur[33] sind Eisen(0)-Alkin-Komplexe beschrieben, die durch stärker elektronenziehende Liganden wie Phosphite stabilisiert sind.

Deshalb wurde die Umsetzung von 34b mit Alkinen in Gegenwart eines Überschusses Trimethylphosphit wiederholt. Aber auch hierbei gelang es nicht, einen Alkin-Fe(0)-Komplex zu isolieren. Stattdessen wurde der Komplex 50 (Gl. 9) gefunden, in dem ein PEt_3 durch einen $P(OMe)_3$-Liganden ersetzt ist.

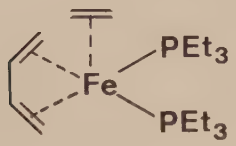


34b 50 (9)

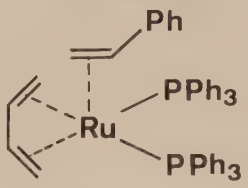
In 34b ist also auch die Substitution nur eines Phosphan-Liganden durch einen anderen einzähnigen Liganden möglich.

Im weiteren Verlauf sollte getestet werden, ob dieser einzähnige Ligand auch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, wie z. B. Ethen, sein kann.

Kondensiert man Ethen bis zur Sättigung in eine auf -78°C gekühlte THF-Lösung von 34b ein und erwärmt langsam auf 0°C, so bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher der Komplex 51 im ca. 1/1-Gemisch mit 38d isoliert werden kann.



51



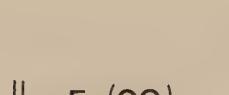
52

51 wurde massenspektrometrisch durch den Molekülpeak bei m/z 374 und das daraus durch Ethen-Abspaltung hervorgehende Fragmention m/z 346 identifiziert. Für Eisen(0)-Komplexe ist dies die erste Beobachtung, daß an ein Metallzentrum sowohl ein Dien η^4- als auch ein Monoen η^2-gebunden ist. Ein Ruthenium-Analogon (52) zu diesem Komplex ist bereits lange bekannt, es wurde jedoch auf einem völlig anderen Wege dargestellt[49].

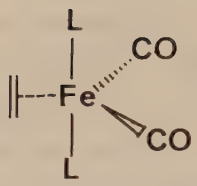
5 Ethen-Eisen(0)-Komplexe

5.1 Bekannte Komplex-Typen

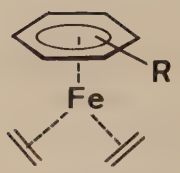
Eisen(0)-Komplexe, die Ethen in ihrer Koordinationssphäre enthalten, waren im Rahmen dieser Arbeit von zunehmender Bedeutung, da sie zu Kupplungsreaktionen zwischen Ethen und CO_2 eingesetzt werden sollten. Bei einer Literaturrecherche fanden sich nur wenige Vertreter dieses Komplextyps (Abb. 6).



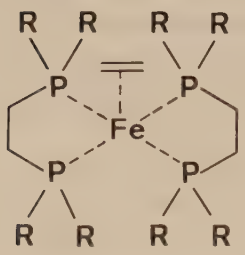
53



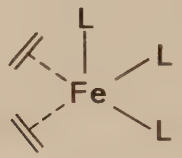
54 L = $P(OMe)_3$



55



56 R = Ph



57 L = $PhPMe_2$

Abb. 6

Die carbonylhaltigen Verbindungen 53[50] und 54[51] kamen aus den schon unter 4.1 genannten Gründen nicht für Kupplungsreaktionen mit CO_2 in Betracht.

Das (Aren)Eisen-Bis(ethen) 55 ist wie das Bis(1,5-COD)Eisen nur durch Metallverdampfungsmethoden darstellbar und nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig. Darstellung und Eigenschaften dieses Komplexes wurden erst während der Durchführung meiner Arbeiten von U. Zenneck publiziert[52].

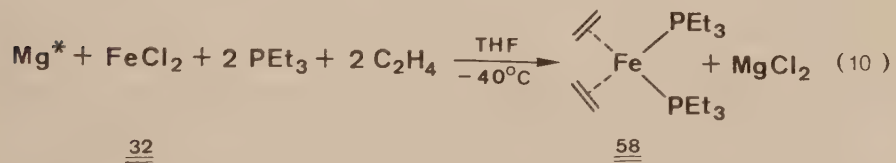
Im Gegensatz zum Aren-Komplex ist die zwei Chelatphosphane enthaltende Verbindung 56[53] wiederum sehr stabil und das in ihr π-gebundene Ethen ist durch die Phenylgrupen der Liganden sterisch abgeschirmt.

Der Bis(ethen)-Komplex 57 ist laut Literaturangaben[54] nur in 16% Ausbeute erhältlich. Da das $PhPEt_2$ gerade im Laboratorium zur Verfügung stand, versuchte ich, einen zu 57 analogen Komplex mit diesem Liganden nach der in der Publikation[54] beschriebenen Methode darzustellen. Diese Versuche verliefen jedoch erfolglos. Offensichtlich haben auch hier die Alkylsubstituenten am Phosphoratom des Liganden einen großen Einfluß auf die Stabilität des Komplexes.

5.2 Darstellung und Eigenschaften von $(PEt_3)_2Fe(C_2H_4)_2$

Da die in der Literatur beschriebenen Ethen-Eisen(0)-Komplexe entweder sehr stabil oder nur schwer erhältlich sind, wurde zur Darstellung eines neuen Vertreters dieser Verbindungsklasse auf die bereits zur Gewinnung von Dien-Eisen(0)-Komplexen erfolgreich eingesetzte Methode der Reduktion von Eisen(II)-salzen mit Magnesium zurückgegriffen.

Tropft man zu einer Suspension von Magnesium in THF, die mit einigen Tropfen EtBr versetzt worden ist, zunächst PEt_3, sättigt sie bei -40°C mit Ethen und gibt nun portionsweise $FeCl_2$ (Molverhältnis $FeCl_2/PEt_3$ = 1/2) zu, so entsteht nach einem Tag Reaktionszeit eine homogene, tiefdunkelgrün gefärbte Lösung. Nach Abtrennung der Magnesiumsalze fallen aus der Lösung des Rückstandes in Pentan bei -80°C dunkle, paramagnetische Kristalle aus. Ihr Schmelzpunkt unter Zersetzung liegt bei 16°C.



32 58

Das IR-Spektrum weist deutlich die Absorptionsbanden von π-komplexiertem Ethen auf, das Fe/P-Verhältnis laut Elementaranalyse beträgt 1/2. Der Paramagnetismus und die geringe Stabilität der Verbindung lassen den Schluß zu, daß hier ein nur tetrakoordinierter 16-Elektronen-Eisen(0)-Komplex vorliegt.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaft der Verbindung waren NMR-Messungen nicht möglich. Es gelang jedoch, aus Pentan Kristalle zu züchten, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

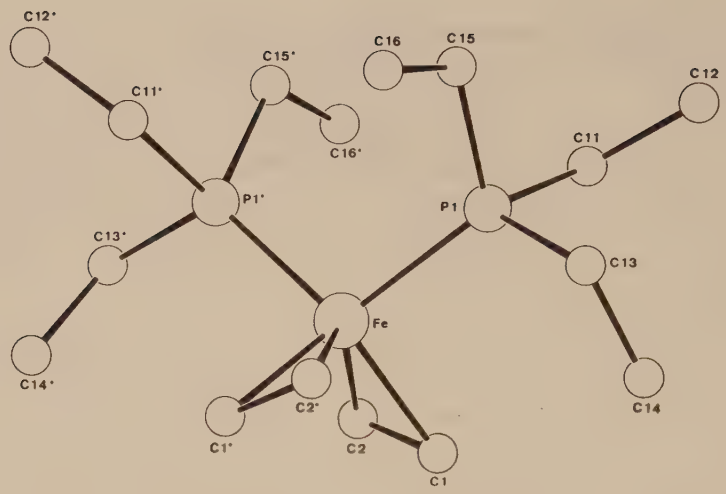
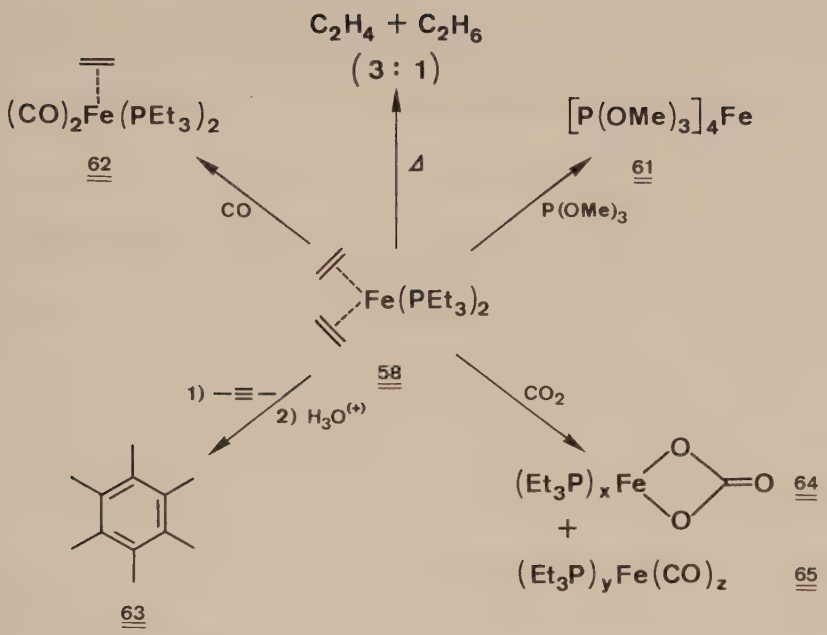


Abb. 7

Das Metallatom ist pseudo-tetraedrisch von zwei Ethen- und zwei Triethylphosphan-Liganden umgeben. Der Komplex besitzt im Kristall C_2-Symmetrie, wobei die Symmetrieachse durch das Fe-Atom läuft und den Winkel P1-Fe-P1* halbiert. Die beiden Ethenliganden sind um 35.8° (Torsionswinkel C1-C2-C1*-C2*) gegeneinander verdreht.

Zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Komplexes wurden einige Umsetzungen mit verschiedenen Substraten durchgeführt (Schema 14):

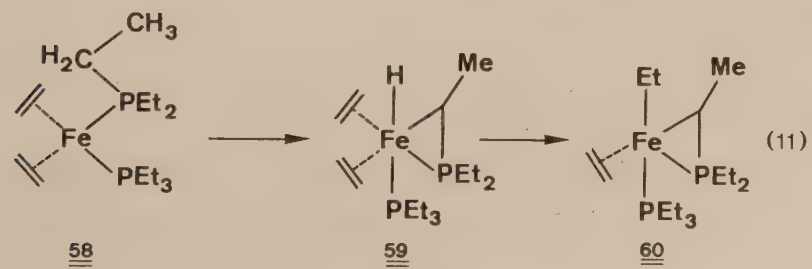


Schema 14

Zunächst wurde jedoch der Feststoff 58 einer Thermolyse unterworfen:

Wird er über seine Zersetzungstemperatur hinaus erwärmt, so ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Das Gas wurde aufgefangen und massenspektrometrisch untersucht. Die Analyse ergab ein Gemisch von Ethen und Ethan im Molverhältnis 3/1.

Das Ethan könnte folgendermaßen entstanden sein: Durch eine intramolekulare Metallierung des α-Kohlenstoffatoms eines Phosphanliganden bildet sich der Komplex 59 (Gl. 11), in dessen Eisen-Wasserstoff-Bindung Ethen zu 60 insertiert.



(11)

Auf welche Weise sich die Eisen-Ethyl-Spezies 60 dann weiter zersetzt und das Ethan liefert, kann nicht gesagt werden. Hier sind mehrere Reaktionswege möglich. Strukturen vom Typ 59 jedoch sind für Eisen-Phosphan-Komplexe schon mehrfach beschrieben worden[35),55)].

Versetzt man eine Lösung des Komplexes 58 mit überschüssigem Trimethylphosphit, so erhält man eine leuchtend gelbe Verbindung, in der sowohl das Ethen als auch das PEt_3 durch den zugesetzten Liganden substituiert sind. Der Komplex bleibt jedoch elektronisch ungesättigt; er wurde als Tetrakis(trimethylphosphit)Eisen(0) 61 identifiziert.

Leitet man in eine Lösung von 58 Kohlenmonoxid (1 bar) ein, so bildet sich ein unauftrennbares Gemisch verschiedener Carbonyl-Triethylphosphan-Eisen(0)-Komplexe. ^{13}C-NMR- und Elemantaranalysen zeigen, daß ein Hauptprodukt in diesem Gemisch die Verbindung 62 sein muß, die noch ein Ethen in der Koordinationssphäre enthält.

Alkine wie z. B. 2-Butin lassen sich nicht an das Metallzentrum fixieren. Man erhält stattdessen nach der Hydrolyse das Trimerisat 63 in hoher Ausbeute.

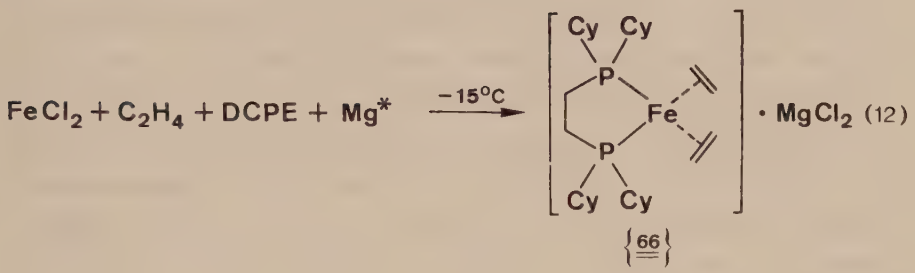
Leitet man in eine THF-Lösung von 58 Kohlendioxid ein, so bildet sich ein brauner Niederschlag aus. Dieser wurde von der hellgrünen Reaktionslösung abfiltriert und konnte als Eisencarbonatverbindung identifiziert werden. Das Filtrat erwies sich als ein Gemisch aus den gleichen Komponenten, die ich schon bei der Umsetzung von 58 mit CO gefunden hatte. Das CO_2 ist hierbei also nur in bekannter Weise zu Carbonaten und Kohlenmonoxid "reduktiv disproportioniert" worden. In Kap. 8.2 werde ich noch ausführlich diskutieren, daß diese Reaktion unterbleibt, wenn bei der Umsetzung mit CO_2 weitere Liganden vorhanden sind.

5.3 Variation des Liganden

Es sollte nun geprüft werden, ob auch bei Einsatz von chelatbildenden Phosphanen zu 58 analoge 16-Elektronen-Eisen(0)-Komplexe darstellbar sind.

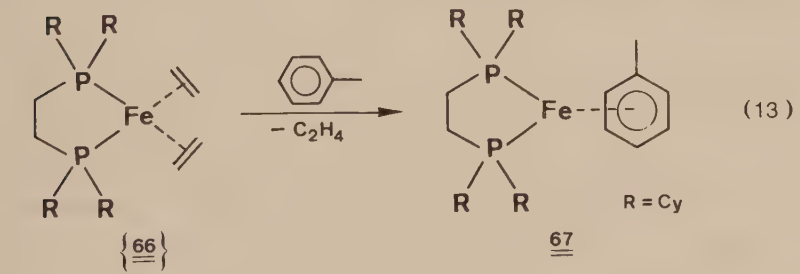
Führt man die Reduktion von Eisen(II)chlorid in Gegenwart von Ethen und DCPE durch, so färbt sich zwar die Reaktionslösung auch dunkel, jedoch bildet sich nach ei-

niger Zeit ein violetter Niederschlag aus, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist.

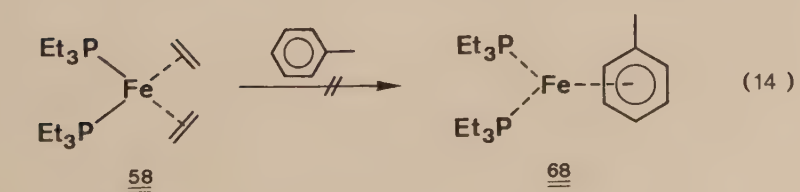


{66}

Da auch die entstehenden Mg-Salze bei der Umsetzung nach Gl. 12 nicht in Lösung bleiben, ist {66} nicht rein isolierbar. Versetzt man dieses Gemisch mit Toluol, so entsteht eine rote Lösung, die vom Magnesiumchlorid abfiltriert werden kann. Aus dieser Lösung fällt beim Einengen ein neuer Komplex, das Toluol-Eisen-DCPE (67), aus. Dies ist ein stabiler 18-Elektronen-Komplex, der aus dem postulierten {66} durch Verdrängung von zwei Ethen-Liganden mit Toluol hervorgegangen sein muß.



{66} 67



58 68

Es wurde versucht, die Ethen-Verdrängung mit Toluol auch am Komplex 58 durchzuführen. Dazu wurde dieser bei -78°C in Toluol gelöst und bis auf -10°C erwärmt. Bei dieser Temperatur beginnt bereits die Zersetzung von 58 in Lösung. Deshalb wurde wieder abgekühlt, vom elementaren Eisen abfiltriert und der Rückstand analysiert. Er bestand nur aus 58, nicht jedoch aus einem Komplex vom Typ 68.

Die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten von {66} und 58 sind wohl bei den elektronischen Parametern der verschiedenen Phosphan-Liganden zu suchen. Während 67 (mit DCPE) ein recht stabiler Komplex ist, muß 68 (mit PEt_3), selbst wenn er bei tiefer Temperatur beständig sein sollte, thermodynamisch noch labiler als 58 sein. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Stabilitätseigenschaften bekannter (Aren)FeL_2-Komplexe. Über diese läßt sich folgende generelle Aussage machen:

a) Für L = einzähniger Ligand sind sie thermodynamisch stabiler, wenn L elektronenziehend ist[56),57),58)].

b) Für L_2 = zweizähniger Ligand hingegen ist ihre Stabilität erhöht, wenn L_2 stärker basische Eigenschaften aufweist[56),59),60)].

6 CC- Kupplungen von CO_2 mit 1,3-Butadien

6.1 An Bis(Dien)-Monophosphan-Eisen(0)-Komplexen

Nachdem nun eine Palette von neuen, trialkylphosphanstabilisierten Alkadien- und Alken-Eisen(0)-Komplexen dargestellt worden war, konnte ich zum Thema der Aufgabenstellung zurückkehren. Darin war vorgegeben zu untersuchen, ob auch am (L)Fe(0)-System Kupplungsreaktionen zwischen CO_2 und ungesättigten Substraten möglich sind.

Zunächst untersuchte ich, ob sich die nach Kap. 4.1 dargestellten Bis(Dien)-Mono(Alkylphosphan)-Komplexe 38b, 38d, 46 und 47 mit CO_2 umsetzen lassen. Dazu wurden sie in THF gelöst und im Autoklaven bei ca. 3 bar CO_2-Druck und Temperaturen zwischen 30 und 50°C mehrere Tage gerührt. Bei diesen Bedingungen fand jedoch keine Reaktion mit dem CO_2 statt. Dies ist auch verständlich, weil die Bis(butadien)monophosphan-Komplexe sehr stabile Verbindungen sind. Sie können ohne merkliche Oxidation einige Minuten an der Luft gehalten werden und ihre Zersetzungstemperaturen liegen mit der Ausnahme von 47 alle über 120°C bis 200°C. Es konnte deshalb erwartet werden, daß vergleichsweise hohe Temperaturen einzuhalten waren, um sie mit CO_2 zur Reaktion zu bringen. Dies bestätigte sich auch in weiteren Versuchen.

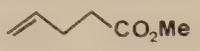
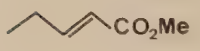
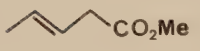
In Tabelle 2 sind für diese Komplexe die Temperaturen und CO_2-Drucke aufgeführt, die mindestens eingehalten werden müssen, um eine Reaktion zu erreichen.

Tabelle 2: *ZUR UMSETZUNG DER BIS(DIEN)-MONO(ALKYLPHOSPHAN)-KOMPLEXE ERFORDERLICHE CO_2-DRUCKE UND REAKTIONSTEMPERATUREN*

Komplex	T (°C)	p(CO_2) (bar)
38b	180	20
38d	150	10
38e	20	3
46	110	5
47	100	5

Erst bei diesen und höheren als den hier aufgeführten Temperaturen und CO_2-Drucken bildeten sich in THF unlösliche Niederschläge, deren Hydrolyse in methanolischer HCl folgende Produktpalette ergab:

Tabelle 3: *RELATIVE MENGENVERHÄLTNISSE DER BEI UMSETZUNG DER BIS(DIEN)-KOMPLEXE MIT CO_2 ERHALTENEN VERKNÜPFUNGS-PRODUKTE*

	38b	38d	38e	46	47
	1	-	-	-	1
	1.3	1	1	1	6
	2.5	2.1	-	3.2	3.6
	4	-	0.4	-	0.1
$MeO_2C(C_4H_6)CO_2Me$ (4 Isomere)	1.1	0.4	0.09	-	-
$C_8H_{13}CO_2Me$ (4 Isomere)	0.5	-	-	-	0.2

Die bei diesen Umsetzungen erzielten Ausbeuten sind jedoch allesamt sehr niedrig und eine hohe Produktspezifität ist nicht erreichbar. Weiterhin bewirken die drastischen Reaktionsbedingungen, vor allem bei Einsatz von 38d, das Auftreten von Butadien-Oligomeren. Auch das Lösungsmittel THF mußte an den Reaktionen beteiligt gewesen sein, denn nach der Protonolyse in methanolischer HCl konnten sauerstoffhaltige, chlorierte C_4-Produkte nachgewiesen werden.

Aus den Protonolyseprodukten ist allerdings ersehbar, daß prinzipiell auch am Eisen(0)-System CC-Kupplungen zwischen CO_2 und 1,3-Butadien möglich sind. Wegen

mangelnder Einheitlichkeit der Produkte - wie in Tabelle 3 aufgeführt, treten zusätzlich zu den Pentensäuren auch Verknüpfungsprodukte von zwei Dienen und einem CO_2 sowie von zwei CO_2 und einem Butadien auf - und den geringen Ausbeuten wurden die Reaktionen mit den Bis(Dien)-Eisen(0)-Komplexen jedoch nicht weiter verfolgt.

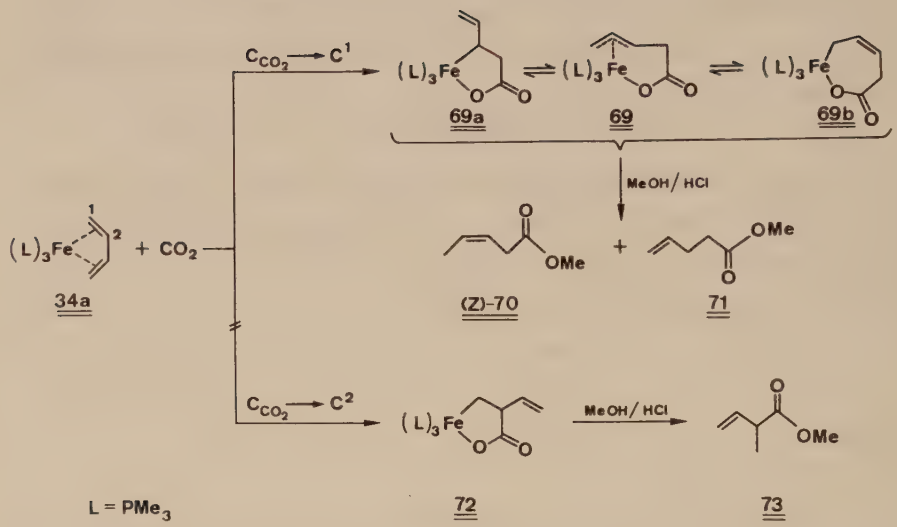
Die Mono(1,3-Butadien)-Tris(trialkylphosphan)-Komplexe, deren Darstellung ebenfalls in Kap. 4.1 beschrieben ist, sind jedoch, wie die an 34b leicht durchzuführenden Ligandenaustauschreaktionen gezeigt haben, wesentlich reaktiver. Sie sollten deshalb ebenfalls leichter CC-Kupplungsreaktionen mit CO_2 eingehen.

6.2 An 34a

Zur Überprüfung, ob diese Vermutung zutrifft, wurde zunächst das (η^4-1,3-Butadien)-tris(trimethylphosphan)eisen(0) (34a)[32),33)] eingesetzt.

34a löst sich in THF mit gelbgrüner Farbe. Preßt man auf diese Lösung im Stahlautoklaven CO_2 (3 bar) und erwärmt auf 35°C, so entsteht nach drei Tagen Reaktionszeit eine orangefarbene Lösung, aus der sich eine geringe Menge eines hellbeigen Niederschlags absetzt. Dieser wurde abfiltriert und verworfen. Der nach Abdestillieren des THF erhaltene orangerote, mikrokristalline Feststoff zeigt im IR-Spektrum eine charakteristische CO-Schwingungsbande bei 1612 cm^{-1}, was darauf hinweist, daß eine CC-Verknüpfung des Diens mit dem CO_2 erfolgt ist. Die Elementaranalyse belegt, daß 1,3-Butadien mit CO_2 im Molverhältnis 1/1 verknüpft wurde. Der Komplex ist diamagnetisch und in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich.

1,3-Butadien kann formal als monosubstituiertes Ethen aufgefaßt werden. Daher sind prinzipiell zwei isomere Verknüpfungsarten möglich. So sollte durch Verknüpfung des C_{CO_2} mit dem C^1-Atom des 1,3-Diens das Isomere 69, durch Kupplung des C_{CO_2} mit dem C^2-Atom hingegen das Isomere 72 gebildet werden (Schema 15).



Schema 15

Die CC-Kupplung des CO_2 mit dem C^1-Atom des 1,3-Diens zu 69 ergibt zunächst einen Ferrakomplex, in dem eine η^1-Allylanordnung gemäß 69a vorliegt. 69a kann über die η^3-Allylform 69 mit der zweiten η^1-Allylstruktur 69b im Gleichgewicht stehen. Durch Umsetzung von 69 mit MeOH/HCl können daher zwei lineare Methylester (70 und 71) entstehen, die sich nur in der Lage der Doppelbindung unterscheiden. 72 sollte hingegen, da sich keine η^3-Allylstruktur ausbilden kann, durch Umsetzung mit MeOH/HCl nur ein Produkt, den 2-Methyl-3-Butensäuremethylester 73, liefern.

Um nachzuweisen, in welcher Weise die CC-Kupplung des 1,3-Diens mit dem CO_2 erfolgt ist, wurde der erhaltene Feststoff mit methanolischer HCl verestert und die entstandenen Methylester gaschromatographisch analysiert.

Es konnten nur die beiden Methylester der (Z)-3- (70) und der 4-Pentensäure (71) im Molverhältnis 70/71 = 10/1 nachgewiesen werden, die aus dem Ferrakomplex 69 herleitbar sind. Hinweise auf 72, d. h. auf eine CC-Verknüpfung gemäß $C_{CO_2} \longrightarrow C^2$ ergaben sich nicht.

Das Isomerenverhältnis von 10/1 zugunsten des (Z)-3-Pentensäuremethylesters 70 beruht offensichtlich auf der größeren Reaktivität des Ferra-Siebenrings 69b. Dadurch wird dieser bevorzugt zum Produkt (Z)-70 hydrolysiert. (Z)-70 kann nicht durch eine säureinduzierte Isomerisierung der Doppelbindung aus 71 entstanden sein, weil sich dabei das stabilere (E)-Isomere von 70 bilden müßte, das jedoch nicht nachgewiesen wurde.

Versuche, von 69 in d-THF auswertbare ^{1}H-NMR-Spektren zu erhalten, schlugen fehl, da die Signale im Temperaturbereich zwischen -80 und +20°C stark verbreitert waren. Deshalb wurden alle Kernresonanzspektren von 69 in d-Aceton aufgenommen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 69 in d-Aceton weisen nur bei Temperaturen kleiner als -50°C scharfe Signale auf.

Auffällig dabei ist, daß ein PMe_3-Ligand für die drei Methylgruppen je ein ^{1}H-NMR-Signal zeigt, welches gegenüber denen der beiden anderen PMe_3-Gruppen um durchschnittlich 0.6 ppm hochfeldverschoben ist.

Dieser Effekt ist auf eine Behinderung der Rotation eines Liganden um die Fe-P-Achse zurückzuführen, die jedoch bei steigender Temperatur aufgehoben wird (Abb. 8).

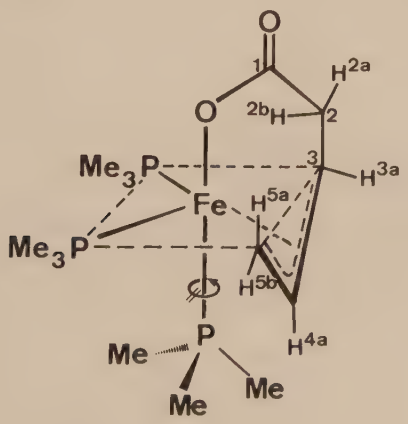
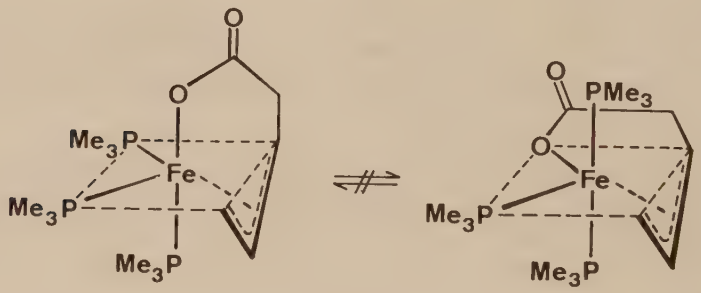


Abb. 8

Um genauere Aussagen über dieses Phänomen machen zu können, wurde auch ein ^{13}C-NMR-Spektrum von 69 aufgenommen. Darin ist die Koaleszenztemperatur des Übergangs von der starren zur rotierenden Fe-P-Bindungsachse sehr gut zu erkennen, sie beträgt -30°C.

Bei steigender Temperatur verbreitern sich zusätzlich noch einige ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Absorptionen deutlich, vor allem die der C-Atome 1, 2 und 3 und der zugehörigen Methylen-Protonen 2a,b sowie des syn-Protons 3a an der Allyl-Einheit. Die Signale der syn- und anti-Protonen 5a,b sowie des meso-Protons 4a bleiben hingegen über den gesamten Temperaturbereich nahezu unverändert.

Es konnte nicht geklärt werden, worauf die Dynamik im solvatisierten Komplex zurückzuführen ist. Eines war jedoch aufgrund einer ^{31}P-COSY-Messung sichergestellt: Ein dynamischer Platzwechsel des axial gebundenen Carboxylat-O-Atoms mit einem äquatorialen PMe_3-Liganden gemäß Schema 16 findet nicht statt.



Schema 16

Eine Kristallstrukturanalyse sicherte schließlich den Aufbau von 69 im Festkörper ab und bestätigte die η^3-Allylstruktur.

6.3 Kristallstrukturanalyse von 69

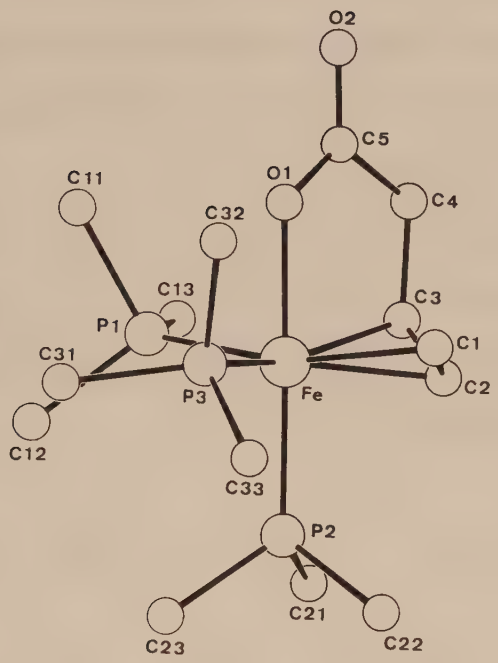


Abb.9

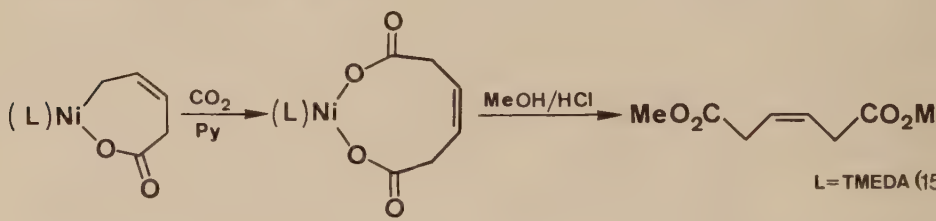
Die Koordination am Fe-Atom ist pseudo-trigonal-bipyramidal: Die Atome P1 und P3 sowie der Schwerpunkt der η^3-gebundenen Allyleinheit besetzen äquatoriale. die Atome O1 und P2 axiale Positionen. Die axiale Bindung Fe-P2 ist deutlich kürzer als die beiden äquatorialen Fe- P- Bindungsabstände. Dies könnte durch einen trans-Effekt des O1-Atoms der Carboxylat-Gruppe verursacht sein.

6.4 Folgereaktionen des Carboxylat-Komplexes 69

6.4.1 Mit CO_2

Verbindungen mit η^3Allylstrukturen wie 69 können im Gleichgewicht mit den beiden Grenzformen, den η^1-Allylstrukturen des Metalla-Fünfrings (69a) bzw. des Metalla-Siebenrings (69b) vorliegen. Die darin vorhandenen Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen sind für Reaktionen mit Elektrophilen zugänglich.

Hoberg und Apotecher[61] haben beschrieben, daß bei Umsetzung des zu 69 analogen TMEDA-Ni-Carboxylat-Komplexes 20 mit Kohlendioxid in Gegenwart eines Überschusses Pyridin und anschließender Veresterung nur der Dimethylester der (Z)-3-Hexen-1,6-disäure (76) isoliert wird. Damit konnte bewiesen werden, daß CO_2 ausschließlich in die Ni-C-σ-Bindung des Nickela-7-Rings 74 insertiert und so der Nickela-9-Ring 75 gebildet wird (Gl. 15):



74 75 76

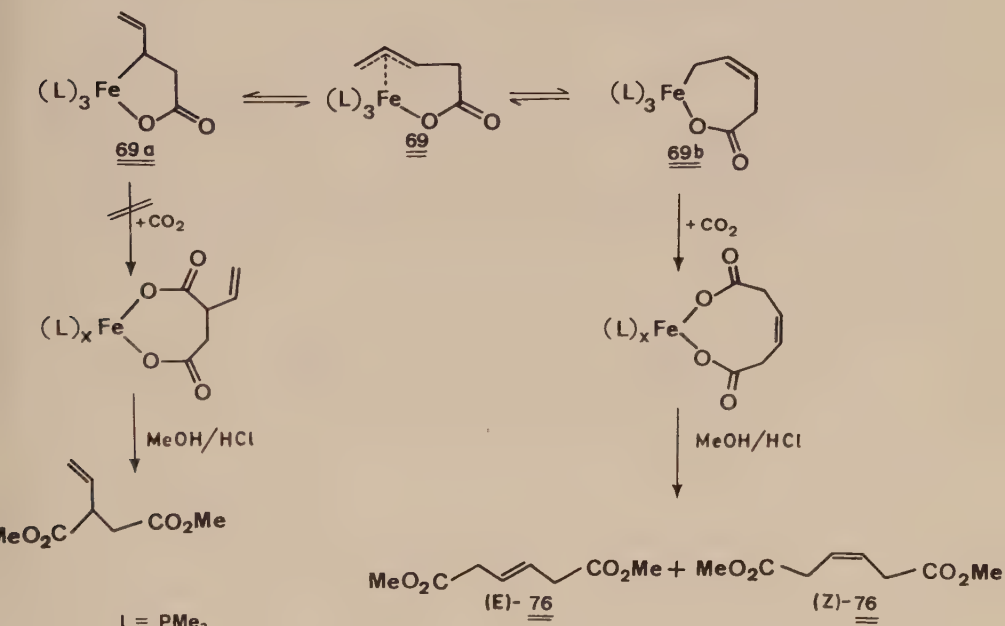
Ich wollte nun die Frage beantworten, ob mit dem Eisencarboxylat-Komplex 69 eine vergleichbare Umsetzung durchgeführt werden kann.

Es stellte sich heraus, daß in diesem Fall der Einsatz eines Überschusses Pyridin nicht zum Ziel führt. Es konnten zwar Ligandenaustausch-Reaktionen zwischen PMe_3 und Pyridin am Eisenzentrum nachgewiesen werden, es fanden sich nach der Veresterung jedoch keine Produkte, die auf eine Kohlendioxid-Insertion hingedeutet hätten.

Deshalb wurde die Umsetzung von 69 mit CO_2 ohne zusätzliche Liganden, jedoch

unter drastischeren Bedingungen wiederholt.

In eine Lösung von 69 in THF wurde die dreifache molare Menge CO_2 bei tiefer Temperatur eingeleitet, im Stahlautoklaven über mehrere Tage auf 90°C erwärmt und anschließend das THF abdestilliert. Nach der sauren Hydrolyse des Rückstands in Methanol konnten nun Disäuredimethylester nachgewiesen werden.



Schema 17

Man erhält in 28% Ausbeute den Dimethylester der 3-Hexen-1,6-disäure (76) wobei die Isomerenverteilung Z/E = 27/1 beträgt. Auch hier wurden in Analogie zu der CO_2-Insertion in die M-C-σ-Bindung des Nickelkomplexes 74 keine 1,4-Disäurediester,

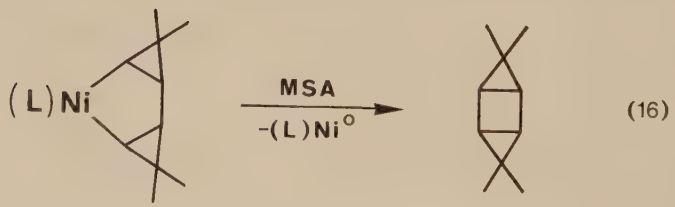
die Produkte einer Insertion von CO_2 in die Fe-C-σ-Bindung von 69a, gefunden.

(E)-76 ist vermutlich bei der Hydrolyse durch Isomerisierung von (Z)-76 gebildet worden.

6.4.2 Mit O- Donor- Liganden

In der Literatur sind einige Reaktionen aufgeführt, in denen aus Metallacyclen durch reduktive Eliminierung der organische Rest in Form cyclischer oder offenkettiger Verbindungen abgelöst wird.

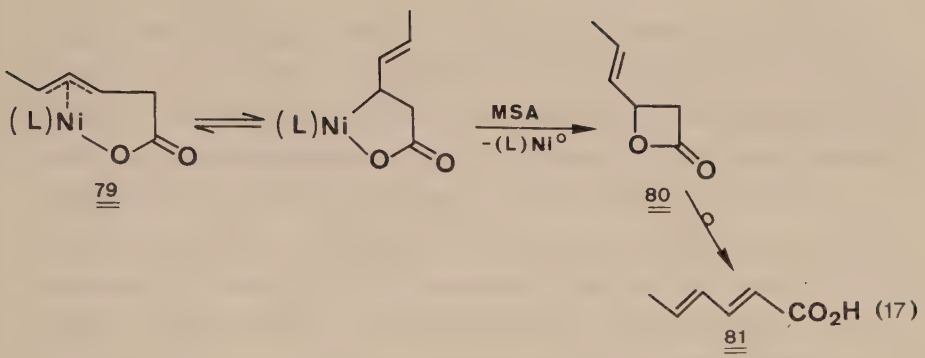
So konnten Binger et al.[62] zeigen, daß die Umsetzung des Nickelacyclopentans 77 mit MSA bereits unter milden Bedingungen das Cyclobutan-Derivat 78 liefert (Gl. 16).



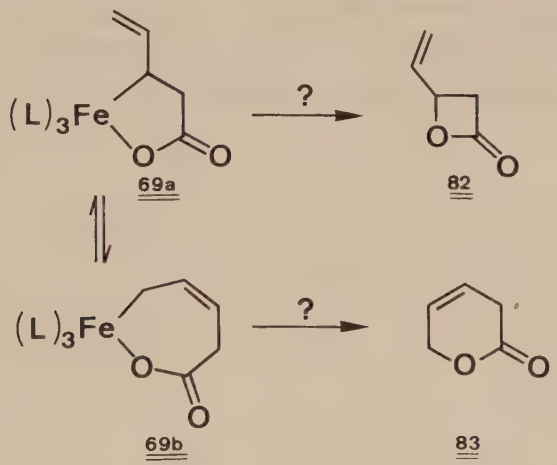
(16)

77 78

Hoberg und Schaefer[24] erhielten aus dem Nickelcarboxylat 79 durch Erhitzen mit MSA ohne Protonolyse die Sorbinsäure 81 (Gl. 17), die sich wahrscheinlich durch Isomerisierung des primär entstandenen Vierring-Lactons 80[63] bildet.



In Analogie hierzu wäre es besonders interessant, aus 69a oder 69b im Zuge von reduktiven Ringschlüssen die Lactone 82 oder 83 (Schema 18) zu erhalten.



Schema 18

Es konnte zwar erwartet werden, daß derartige Reaktionen aufgrund der hohen Affinität des Eisens zum Sauerstoff nicht begünstigt sein sollten, es wurde aber dennoch eine Umsetzung des Eisencarboxylatkomplexes 69 mit MSA (84) versucht.

Dazu wurde 69 bei Raumtemperatur in THF gelöst und mit 84 (Molverhältnis 69/84 = 1/2) versetzt. Bei 20°C war jedoch keine Reaktion zu beobachten. Erst beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 50°C hatte sich nach vier Tagen Rührens ein tiefroter Niederschlag ausgebildet, der getrocknet und IR-spektroskopisch untersucht wurde. Neben der im Vergleich zur Ausgangsverbindung längerwellig verschobenen CO-Schwingungsbande finden sich die beiden typischen CO-Absorptionen von MSA bei 1780 und 1710 cm^{-1}. Daraus kann auf einen Ligandentausch von PMe_3 gegen MSA geschlossen werden. In der Reaktionslösung lassen sich jedoch keine Produkte nachweisen, die aus einer reduktiven Eliminierung hervorgegangen sein könnten. Auch die Veresterung des tiefroten Feststoffs liefert nur die bereits aus 69 erhaltenen Pentensäuren (Z)-70 und 71. Allerdings fand sich nun ein völlig anderes Molverhältnis der beiden Ester. Sie traten im Hydrolysat in annähernd äquimolaren Mengen auf.

Es ist also offensichtlich möglich, das Gleichgewicht 69a $\rightleftharpoons$ 69 $\rightleftharpoons$ 69b durch Zugabe von elektronenziehenden Liganden zu beeinflussen.

Tabelle 4: *EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER BEDINGUNGEN (± L, 50°C) AUF DAS MOLVERHÄLTNIS DER AUS 69 DURCH PROTONOLYSE GEBILDETEN PENTENSÄUREN*

L	(Z)-70 / 71
---	10:1*)
---	3:1
MSA	1:1.4
ESA	1:9

*)Hier wurde der unbehandelte Edukt-Komplex unmittelbar protonolysiert.

Wie MSA könnten auch Anhydride, die keine CC-Doppelbindung enthalten, in das Gleichgewicht 69a ⟹ 69 ⟹ 69b eingreifen. Um dies zu untersuchen, wurde 69 in THF gelöst, mit Essigsäureanhydrid (ESA) (Molverhältnis 69/ESA = 1/2) versetzt und ebenfalls vier Tage bei 50°C gerührt.

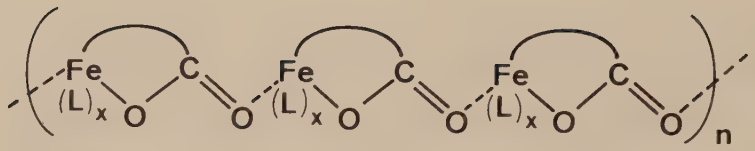
Auch hier bildete sich ein Niederschlag aus, der nun dunkelbraun war und dessen Protonolyse jetzt überwiegend 71 lieferte (s. Tabelle 4). In Abhängigkeit vom zugesetzten Liganden kann also eine völlige Umkehrung des Molverhältnisses von 3- zu 4-Pentensäuren erreicht werden.

Da die Umsetzungen mit MSA und ESA bei 50°C durchgeführt wurden, mußte zum Vergleich auch der reine Ausgangskomplex in THF-Lösung dieser Temperatur ausgesetzt werden. Hierbei fällt ebenfalls ein Feststoff aus, der nach Trocknung hellbeigefarben ist. Protonolyse mit MeOH/HCl und quantitative gaschromatographische Analyse liefert wieder ein von der unmittelbaren Veresterung des Komplexes 69 abweichendes Isomerenverhältnis (s. Tabelle 4).

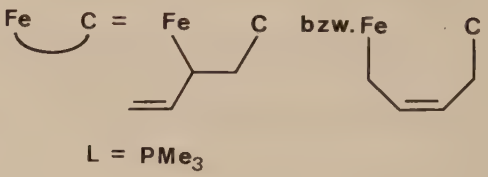
Die vorstehenden Ergebnisse lassen sich folgendermaßen deuten:

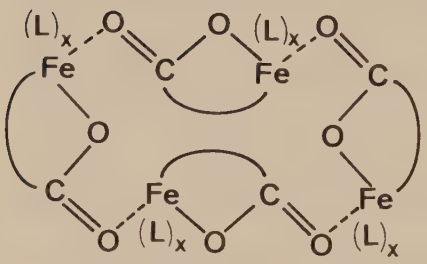
Durch Erhitzen von 69 erfolgt eine intermolekulare Assoziation über Sauerstoff-Eisen-Donorbindungen des Carbonyl-Sauerstoffatoms, wobei die η^1-Allylform 69a offenbar bevorzugt wird.

Zwei Beispiele, wie derartige Assoziate aussehen könnten, sind in Abb. 10 aufgeführt.



I





K

Abb.10

Da das getemperte 69 in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist, war eine Molmassenbestimmung zur Ermittlung des Assoziationsgrades nicht möglich. Für eine Assoziation spricht jedoch die Verbreiterung und langwellige Verschiebung der ν-(C=O)- Bande von 1612 cm^{-1} des unbehandelten 69 nach 1564 cm^{-1} des getemperten Komplexes.

Diese Beobachtungen sind von Jolly et al.[64] ebenfalls an einem PCy_3-Nickelcarboxylatkomplex gemacht worden, dessen tetramere Struktur ähnlich dem Beispiel K (Abb. 10) durch eine Kristallstrukturanalyse belegt ist.

Die Liganden MSA und ESA können auf verschiedene Weise am Metallzentrum koordiniert sein:

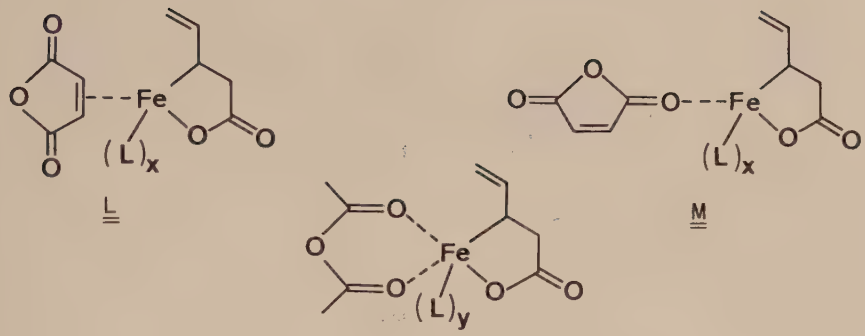
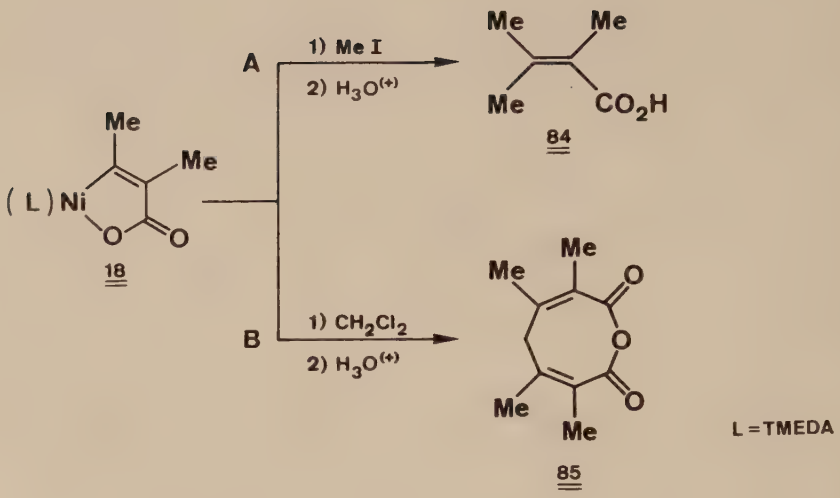


Abb.11

Die Darstellungen L, M und N sind ebenfalls nur Postulate, da die Strukturen der Komplexe aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht aufgeklärt werden konnten. Jedoch kann man am Beispiel der Struktur N sehen, daß der Ligand ESA als Chelatbildner wirken kann. Dadurch wird offenbar am stärksten die Fünfring-η^1-Allylstruktur begünstigt.

6.4.3 Mit Allylchlorid

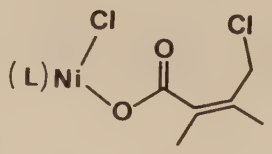
Hoberg, Schaefer und Burkhart[19] konnten durch Umsetzung der Oxanickelacyclopentenone vom Typ 18 mit Elektrophilen wie Methyliodid oder Methylenchlorid Alkylierungen der Ni-C-σ-Bindung erreichen (Schema 19).



18 84 85

Schema 19

Dabei wird mit MeI im Zuge der Hydrolyse die Säure 84 und mit CH_2Cl_2 durch nachfolgende intermolekulare CC-Verknüpfung und Wasserabspaltung das Achtring-Lacton 85 gebildet.



O

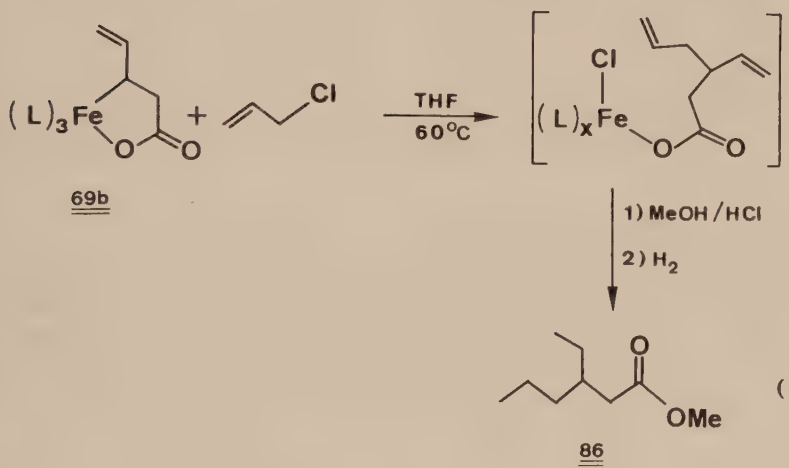
Bei der Umsetzung B wurde als Zwischenstufe der Komplex O postuliert, der am Kettenende ein allylisches Chloratom trägt. Da Allylhalogenide reaktiver als Alkyl- oder

Arylhalogenide sind, wird von diesem weiteres Oxanickelacyclopentenon 18 intermolekular alkyliert.

Überträgt man diesen Bildungsmechanismus auf den Eisenkomplex 69, dann sollte auch hier die Fe-C-σ-Bindung durch ein reaktives Allylhalogenid alkyliert werden.

Zur Überprüfung wurde 69 in THF gelöst mit der äquimolaren Menge Allylchlorid drei Tage unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein dunkelbrauner Niederschlag ausbildete. Dieser wurde mit methanolischer HCl protonolysiert und das Estergemisch gaschromatographisch analysiert.

Als Hauptprodukt neben Pentensäureestern aus der Ausgangsverbindung konnte ein Ester mit der Summenformel $C_7H_{11}COOCH_3$ nachgewiesen werden.



69b

86

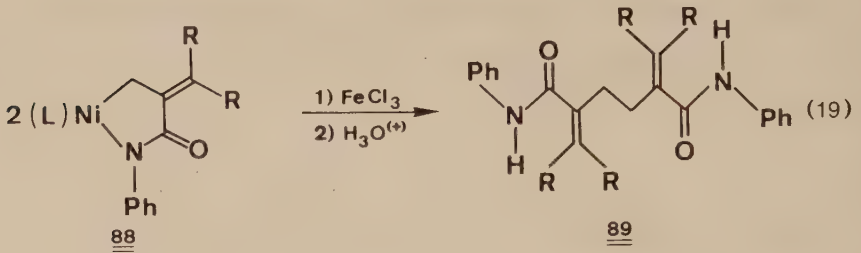
(18)

Zur Konstitutionsaufklärung wurde eine hydrierende GC-MS-Kopplung durchgeführt, die das Massenspektrum des 3-Ethylhexansäuremethylesters 86 lieferte. Es ist also das verzweigte Alkylierungsprodukt entstanden, dessen Bildung im Gegensatz zu den CO_2-Insertionsreaktionen nur aus dem η^1-Allyl-Fünfring 69a abzuleiten ist.

6.4.4 Mit $FeCl_3$

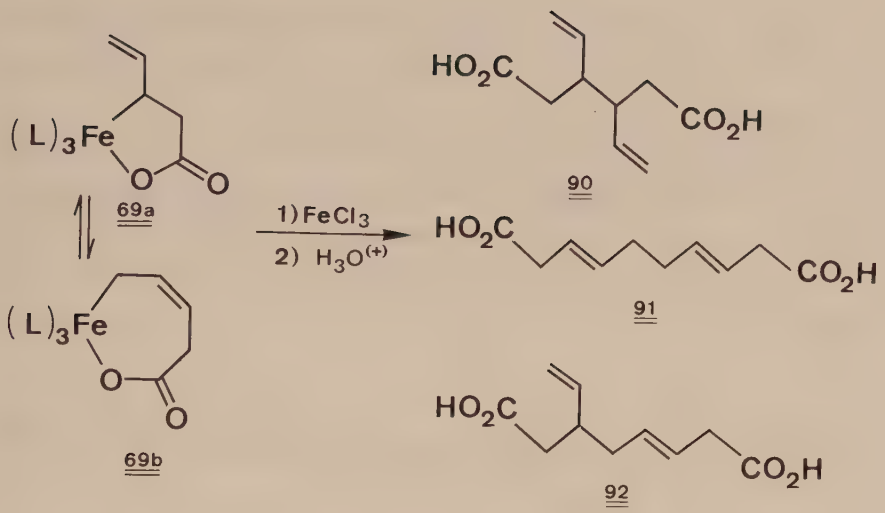
Mit wasserfreiem Eisen(III)-chlorid können organische Verbindungen aus Metallacyclen freigesetzt werden[65].

So erhielten Hoberg, Hernandez und Sümmermann[66] aus den Oxazanickelacyclopentanonen 88 mit $FeCl_3$ durch eine intermolekulare oxidative CC-Verknüpfung die α-ω-Dianilide 89 (Gl. 19).



88 89 (19)

In diesem Zusammenhang ergab sich die Frage, ob auch am Eisencarboxylat 69 bei Behandlung mit $FeCl_3$ eine intermolekulare CC-Verknüpfung möglich ist. Wenn dies so sein sollte, können prinzipiell drei verschiedene isomere Dicarbonsäuren gebildet werden (Schema 20):



Schema 20

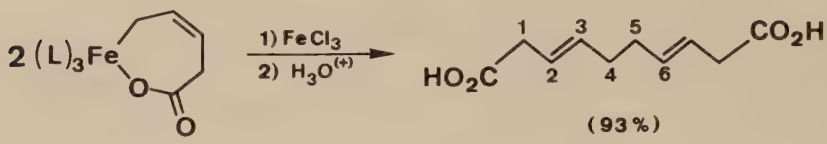
Durch eine intermolekulare CC-Verknüpfung zweier Allyl-Liganden der Form 69a kann die verzweigte 1,4-Dicarbonsäure 90 entstehen; entsprechend kann sich aus 69b die lineare 1,8-Dicarbonsäure 91 bilden. Eine Verknüpfung beider η^1-Allylformen miteinander ergäbe dann die 1,6-Dicarbonsäure 92.

Eine CC-Verknüpfung von 1,3-Butadien mit CO_2 wurde von Van Tilborg und Smit[67] durch Elektroreduktion von CO_2 an einer Bleikathode in Gegenwart von 1,3-Butadien bereits erreicht. Sie erhielten dabei ein Gemisch aus allen drei oben aufgeführten Isomeren. Zusätzlich waren in diesem Gemisch auch noch die Carbonsäuren 70 und 76 enthalten.

Setzt man 69 in THF gelöst mit der doppelten molaren Menge $FeCl_3$ um, so fällt nach kurzer Zeit ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Die Hydrolyse dieses Feststoffs mit 2N H_2SO_4 liefert in 93% Ausbeute die unverzweigte

α-ω-Dicarbonsäure 91 (Gl. 20). Im Gegensatz zur Elektroreduktion verläuft die Reaktion hier also einheitlich. Es wird nur das Produkt isoliert, das sich aus der intermolekularen CC-Kupplung zweier Allyl-Substituenten der Form 69b ergibt.

Somit ist festzustellen, daß die metallinduzierte CC-Verknüpfung zwischen 1,3-Butadien und CO_2 unter sukzessivem Einsatz von Fe(0)- und Fe(III)-Verbindungen zu linearen α-ω-Dicarbonsäuren führt. Verzweigte Dicarbonsäuren, die sich aus der intermolekularen CC-Verknüpfung der η^1-Allyl-Fünfringformen 69a ableiten lassen, wurden nicht gefunden.



(20)

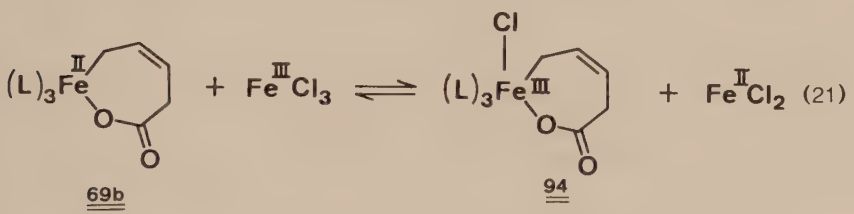
69b 91

Die Doppelbindungen von 91 befinden sich eindeutig in 2- und 6-Position, denn im EI-Massenspektrum ist nur das Bruchstück m/z 99 des doppelten Allylbindungsbruchs zwischen den C-Atomen 4 und 5 nachzuweisen. Eine CI-Messung liefert hingegen den Molekülpeak m/z 198 der Disäure mit 100%. Im ^{1}H-NMR-Spektrum finden sich nur fünf Resonanzsignale für das Säure-Proton und die Protonen an C1 bis C4, woraus ebenfalls eine symmetrische Struktur der Disäure abzuleiten ist. Eine starke Absorptionsbande bei 965 cm^{-1} im IR-Spektrum kann der C-H- Deformationsschwingung für E-konfigurierte Doppelbindungen zugeordnet werden. Da das Produkt laut ^{1}H-NMR isomerenrein vorliegt, ist die Struktur 91 damit abgesichert.

6.4.5 Zum Mechanismus der intermolekularen CC-Verknüpfung

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Umsetzung mit $FeCl_3$ wurde als Nebenprodukt die 5-Chlor-3-Pentensäure 93 nachgewiesen. Aufgrund dieses Befunds kann ein möglicher Mechanismus der intermolekularen CC-Verknüpfung formuliert werden:

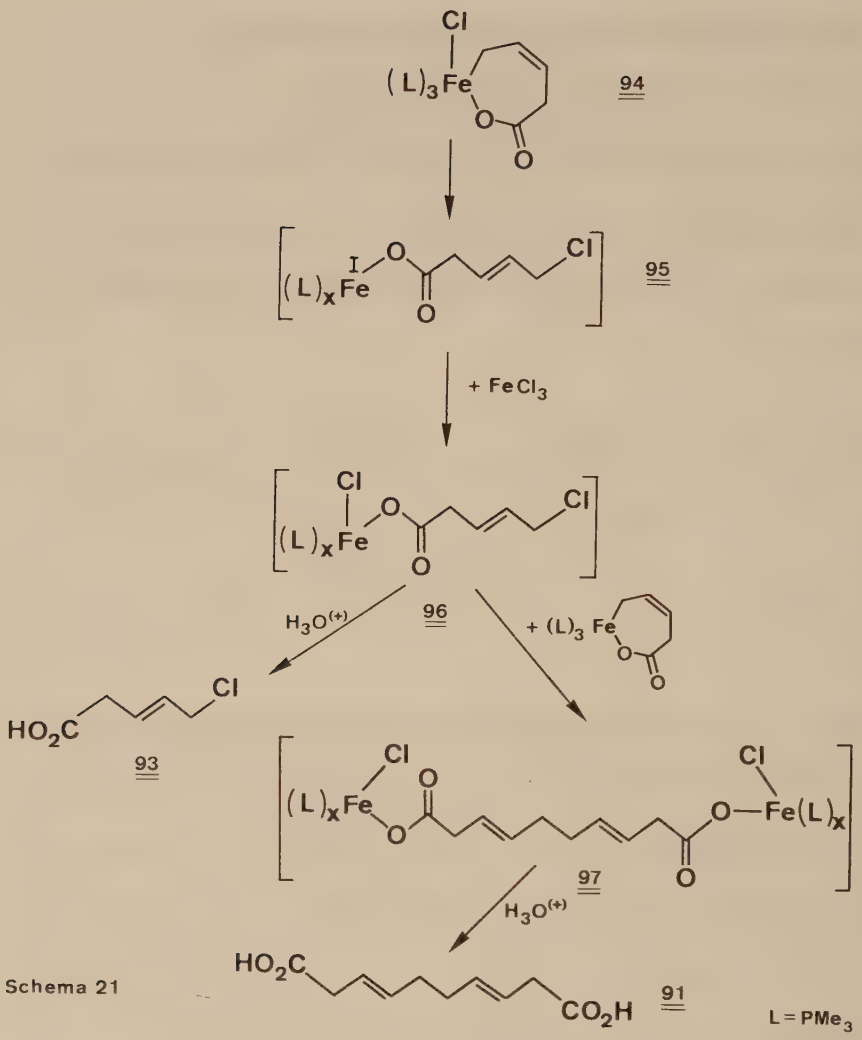
Da die Potentialdifferenz des Redoxvorgangs Fe(II) $\rightleftharpoons$ Fe(III) für Eisen im komplexierten Zustand sehr gering ist, kann sich bei Zugabe von $FeCl_3$ zu 69 leicht das folgende Gleichgewicht einstellen (Gl. 21):



69b 94

Zunächst wird eine Chlorid-Übertragung von $FeCl_3$ auf 69a postuliert, wodurch sich der Eisen(III)-Komplex 94 bildet. 94 kann jedoch zu dem offenkettigen Eisenkomplex 95 (Schema 21) abreagieren, welcher sich durch weitere Aufnahme von Chlorid-Ionen aus dem überschüssigen $FeCl_3$ wieder zu Fe(II) stabilisiert. Die Hydrolyse dieser Zwischenstufe (96) ergibt nun die nachgewiesene Säure 93.

In 96 liegt jedoch die reaktive Allylchlorid-Einheit vor, die mit weiterer Ausgangsverbindung unter Chlorierung des Eisenzentrums und Alkylierung der Fe-C-σ-Bindung zu dem Dimeren 97 abreagiert. Dieser Reaktionsschritt ergibt das Endprodukt in Form des Eisensalzes, das bei der Hydrolyse die α-ω-C_{10}-Dicarbonsäure 91 freisetzt.



Schema 21

6.5 An 34b

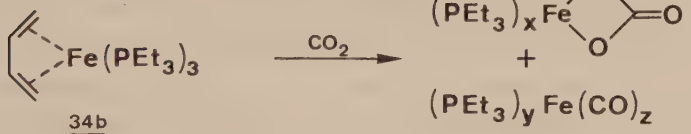
Die Basizität und die Raumerfüllung von Phosphanliganden haben in der metallorganischen Chemie i. A. einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktivität und die Pro-

duktsteuerung der Umsetzungen an dem ligandstabilisierten Metallzentrum. Deshalb wurden auch bei den Kupplungsreaktionen mit CO_2 die Auswirkungen einer Ligandenvariation untersucht.

Zunächst wurde der analog 34a dargestellte η^4-1,3-Butadien-Tris(diethylphenylphosphan)eisen(0)-Komplex 98 unter den gleichen Bedingungen wie 34a mit CO_2 umgesetzt (Gl. 22):

(22)

98



(23)

34b

Neben einer geringen Menge eines grauen Feststoffs, der beim Versetzen mit Mineralsäuren CO_2 entwickelte, konnte sonst keine Reaktion beobachtet werden. Es wurde nur der Komplex 98 aus der THF-Lösung analysenrein zurückerhalten. Demnach war keine Kupplungsreaktion des CO_2 mit dem 1,3-Butadien eingetreten.

Der sehr reaktive, die basischeren Triethylphosphan-Liganden enthaltende Komplex 34b ließ sich mit CO_2 in THF jedoch vollkommen zu einem unlöslichen grauen Niederschlag umsetzen, der abfiltriert und getrocknet wurde (Gl. 23). Das Filtrat enthielt in geringen Mengen Eisencarbonyle, das IR-Spektrum des Rückstands zeigte zwei sehr breite CO-Absorptionen bei 1418 und 1572 cm^{-1}, was auf das Vorliegen eines Eisencarbonates hindeutete. Bei Versetzen des Rückstands mit H_2SO_4/Diethylether wurde CO_2 freigesetzt, die Aufarbeitung der organischen Phase lieferte nur in Spuren Kupplungsprodukte von Butadien mit CO_2.

Aus diesen Experimenten ergeben sich folgende Feststellungen:

a) Schwächer basische Liganden als PMe_3 setzen die Reaktivität der Butadien-Komplexe bezüglich der Kupplungsreaktion mit CO_2 stark herab.

b) Stärker basische Liganden als PMe_3 begünstigen die reduktive Disproportionierung des CO_2 zu Carbonaten und Kohlenmonoxid.

Um dennoch Kupplungsreaktionen an 34b zu erreichen, wurde auf das in Kap. 4.2 beschriebene Ergebnis zurückgegriffen, daß zwei der PEt_3-Liganden durch 1,3-Butadien verdrängt werden können. Die dadurch verringerte Elektronendichte am Metallzentrum könnte die Disproportionierungsreaktion des Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid und Carbonaten unterdrücken.

So wurde 34b mit CO_2 und 1,3-Butadien im Molverhältnis 1/3/10 bei 40°C umgesetzt. Dabei entstand aber nur der Bis(butadien)-Komplex 38d. Dieser reagiert jedoch, wie in Kap. 6.1 beschrieben, unter den vorgegebenen Bedingungen mit CO_2 nicht.

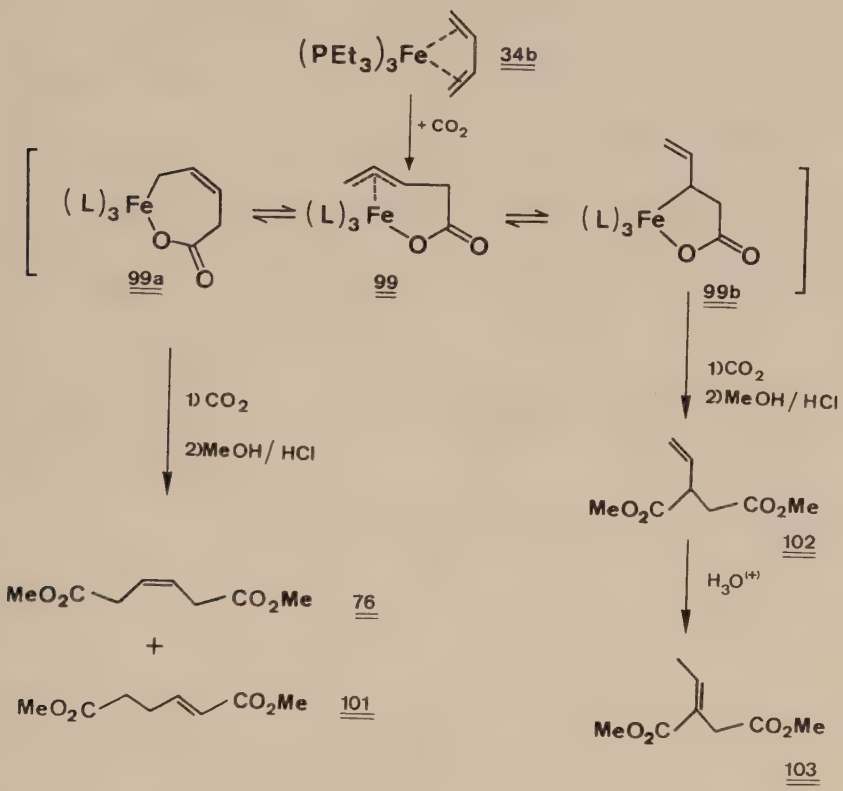
Eine Reihe von Optimierungsversuchen ergab, daß für die CC-Kupplungsreaktion ein Molverhältnis 34b/33 = 1/2, eine Temperatur von 35 -40°C und ein CO_2-Druck von 20 bar besonders günstig ist.

Die protonolytische Aufarbeitung des Produktgemischs liefert nun neben den bekannten Pentensäuren 70, 71 und den 1,6-Disäuren auch in größeren Mengen die 2-Ethylidenbutan-1,4-disäure 103. Diese Produktverteilung ist den bei der Umsetzung von 34a mit CO_2 unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen Verbindungen in Tabelle 5 gegenübergestellt.

Tabelle 5: *CARBONSÄUREN AUS DER CC-KUPPLUNG VON CO_2 MIT 1,3-BUTADIEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM LIGANDEN*

L	Pentensäuren (70,71) (%)	1,4-Disäure (103) (%)	1,6-Disäuren (76,101) (%)	Σ (bez. auf Fe)
PMe_3	52.0	0.5	27.0	79.5
PEt_3	13.2	32.0	9.0	54.5

Während sich die Bildung der 1,6- Disäure 76 aus dem Ferra-7-Ring 99a (Schema 22) ableitet, kann die 1,4- Disäure 103 nur aus dem Ferra-5-Ring 99b entstehen. Die isolierte 1,4- Disäure 103 stellt offenbar das Isomerisierungsprodukt des zunächst gebildeten 102 dar.



Schema 22

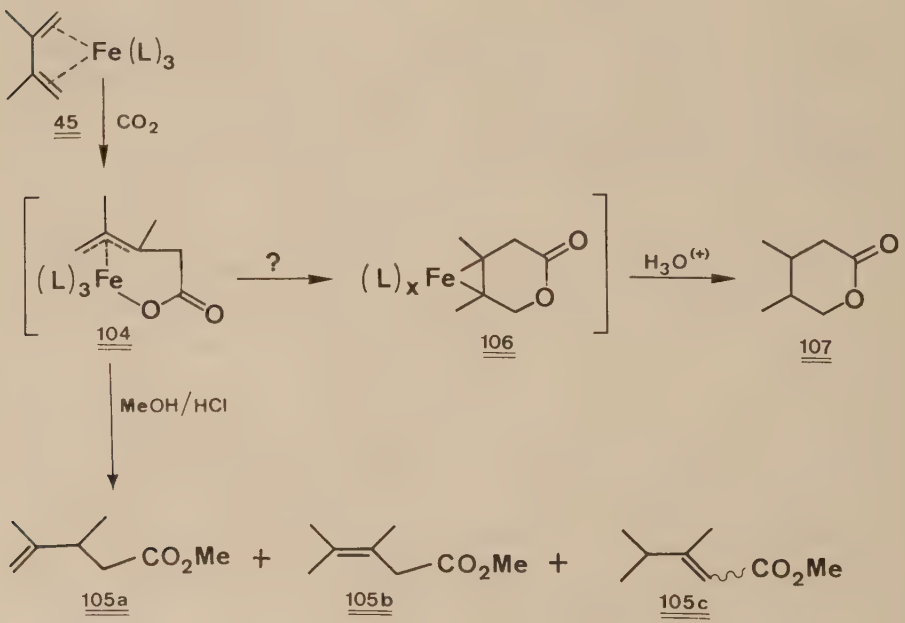
Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich, sind in Abhängigkeit vom Phosphanliganden unter den Verknüpfungsprodukten von Butadien mit zwei Kohlendioxidmolekülen entweder überwiegend die 1,6- oder die 1,4-Disäuren zugänglich. Die Gesamtausbeute der Carbonsäuren ist jedoch bei Einsatz von PEt_3 sehr viel geringer, da diese Reaktion immer noch von der reduktiven Disproportionierung überlagert ist.

7 CC- Kupplungen von CO_2 mit substituierten 1,3-Dienen

7.1 An 45

Wie im vorangehenden Kapitel dargelegt, verlaufen die Kupplungsreaktionen mit CO_2 einheitlicher und mit höheren Ausbeuten, wenn der Ligand am Metall PMe_3 ist. Im Folgenden werden deshalb nur noch Reaktionen an Tris(trimethylphosphan)eisen(0)-Komplexen untersucht.

Zunächst wurde der Dimethylbutadien-Komplex 45 in THF bei 50°C mit der dreifachen molaren Menge CO_2 drei Tage im Stahlautoklaven gerührt. Wiederum konnte kein definierter Carboxylat-Komplex, sondern nur ein unlöslicher grauer Niederschlag isoliert werden, der im IR-Spektrum die ν-CO-Schwingungsabsorption bei 1540 cm^{-1} aufwies. Die saure Hydrolyse in Methanol lieferte in 20% Ausbeute die Methylester der drei doppelbindungsisomeren 3,4-Dimethylpentensäuren 105a - c neben sehr geringen Mengen an Dimethylhexendisäureestern (Schema 23).



Schema 23

Die Entstehung der Ester 105a - c belegt die Formulierung des Zwischenprodukts 104 als Allyleisencarboxylat-Komplex. Auch in diesem Fall weist die ν-CO-Absorption bei 1540 cm^{-1} und die Schwerlöslichkeit der Verbindung auf das Vorliegen eines Assoziates hin.

Als Hauptprodukt der Hydrolyse konnte gaschromatographisch eine Substanz nachgewiesen werden, die im Massenspektrum der GC-MS-Kopplung einen Molekülpeak m/z 128 lieferte. Eine freie Säure 105, welche die Massenzahl 128 besitzt, konnte aufgrund des Fragmentierungsmusters ausgeschlossen werden. Dieses steht jedoch im Einklang mit einer Formulierung des Produkts als 4,5-Dimethyl-Oxacyclohexanon-2 (107).

107 könnte folgendermaßen gebildet werden: Reduktive Eliminierung aus 104 ergibt ein Dihydropyron. Dies wird sofort an die so entstandene koordinativ ungesättigte Fe(0)-Spezies addiert, jedoch nicht im Sinne eines π-Komplexes, sondern als Ferracyclopropan 106. Dieses sollte dann bei der Hydrolyse das Lacton 107 freisetzen.

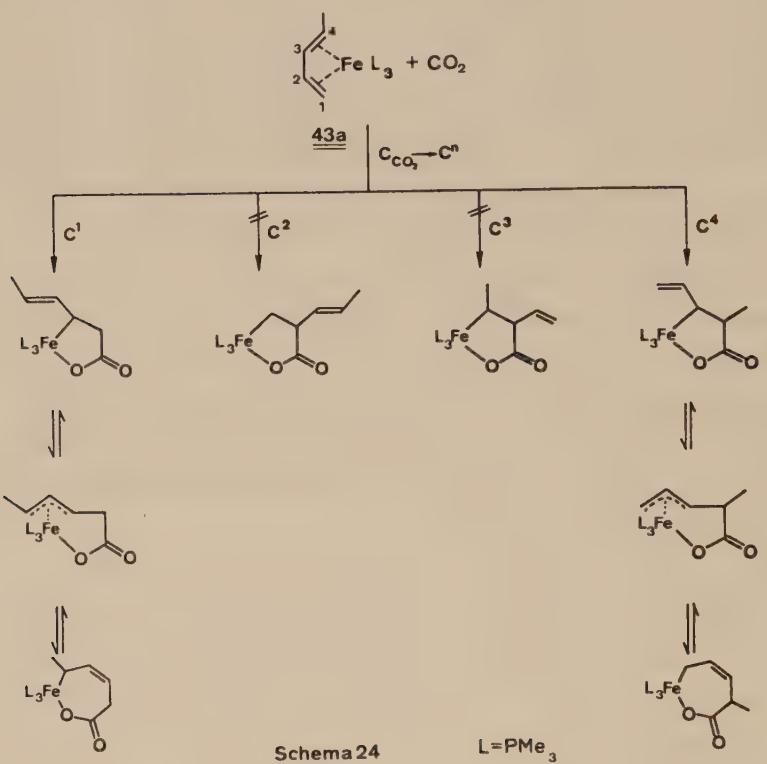
Eine zweifelsfreie Strukturabsicherung von 107 gelang nicht, da die Verbindung thermodynamisch instabil ist und deshalb durch präparative Gaschromatographie nicht von dem Estergemisch abzutrennen war.

Dies ist jedoch der erste Hinweis darauf, daß auch am Eisen(0)-System aus Kohlendioxid und ungesättigten Verbindungen Lactone gebildet werden können. Deshalb sollten hier weitere Untersuchungen durchgeführt werden, besonders auch unter dem Aspekt, daß der Komplex 58 (vgl. Kap. 9) schon unter milderen Bedingungen die Kupplungsreaktion zwischen Dimethyl-1,3-Butadien und CO_2 induzieren könnte. Es sollte dann ein einheitlicher, monomerer Komplex 104 entstehen, an dem leichter reduktive Eliminierungsreaktionen untersucht werden können.

7.2 An 43a

Das im Eisen(0)-Komplex 43a fixierte 1,3-Pentadien besitzt als methylsubstituiertes Butadien vier Kohlenstoffzentren, an denen prinzipiell eine CC-Verknüpfung mit dem

C-Atom des CO_2 stattfinden kann. Die dadurch theoretisch möglichen Kupplungsprodukte sind in Schema 24 zusammengestellt.



Schema 24 L=PMe$_3$

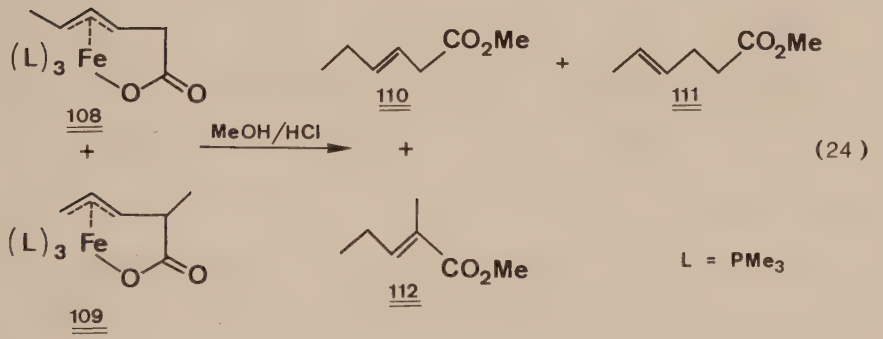
Um zunächst festzustellen, ob 1,3-Pentadien überhaupt mit CO_2 am Eisen(0)-System kuppelt, wurde 43a in THF gelöst, bei tiefer Temperatur mit der dreifachen molaren Menge CO_2 versetzt und 3 Tage im Autoklaven auf 35°C erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte einen in THF gut löslichen orangefarbenen Feststoff (Ausbeute 80%), dessen CO-Schwingungsbande im IR-Spektrum bei 1612 cm^{-1} auf das Vorliegen eines Verknüpfungsprodukts hinweist. Um die Verknüpfungsart zu bestimmen, wurde der Ferrakomplex mit MeOH/HCl versetzt und die erhaltenen Methylester gaschromatographisch analysiert. Es ließen sich folgende Ester nachweisen:

3-Hexensäuremethylester (110)

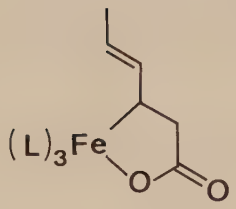
4-Hexensäuremethylester (111)

2-Methyl-2-pentensäuremethylester (112)

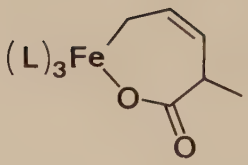
Die Doppelbindungen von 110 und 111 sind E-konfiguriert (GC-Vergleich mit Referenzsubstanzen).



Der Ester 112 korreliert nur mit dem Ferrakomplex 109; 110 und 111 lassen sich entsprechend nur von 108 ableiten (Gl. 24). 110 und 112 sind Produkte, die durch Isomerisierung der Doppelbindung entstanden sein müssen. Dabei ist es wahrscheinlich, daß 108 nur über die η^1-Allylform 113 (Abb. 12), 109 hingegen hauptsächlich über die η^1-Allylform 114 abreagiert. Anderenfalls müßten mehrfache Isomerisierungen der Doppelbindungen angenommen werden.



113



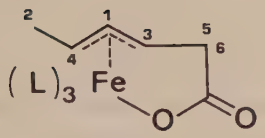
114

Abb. 12

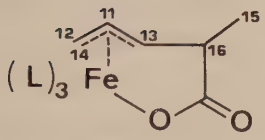
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die CC-Kupplung des Pentadiens mit CO_2 nur solche Komplexisomere entstehen, die eine η^3-Allylstruktur ausbilden können. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, die bereits für die CC-Verknüpfung von 1,3-Butadien mit CO_2 erhalten wurden.

Die quantitative gaschromatographische Analyse ergibt ein Verhältnis von 110 plus 111 zu 112, welches ein Vorliegen der beiden η^3-Allylstrukturen 108 und 109 im Molverhältnis 1/1 vermuten läßt.

Da das Komplexgemisch in Deuteroaceton gut löslich ist, konnten sowohl ^{31}P- als auch ^{1}H-NMR-Spektren von ihm aufgenommen werden. Das ^{31}P-NMR-Spektrum liefert zwei ABC-Systeme, deren Intensitäten das Mischungsverhältnis von 1/1 der beiden Komplexe belegen.



108



109

H^n	δ (ppm)
1	4.45
11	4.16
2	1.69
12	3.11
3	3.52
13	3.94
4	1.21
14	0.53
5	1.60
15	n. ident.
6	2.40
16	2.31

Das bei -80°C gemessene 400-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum beweist, daß die beiden Komplexisomeren in Lösung als η^3-Allylstrukturen vorliegen.

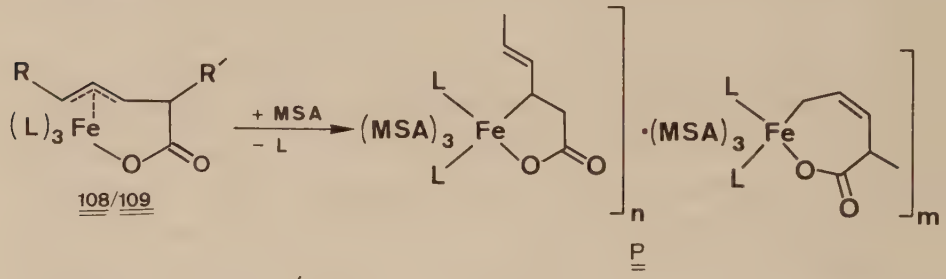
Durch fraktionierte Kristallisation aus THF konnte 108 auf 80% im Gemisch angereichert werden. Dadurch war auch eine Zuordnung der ^{31}P-NMR-Signale möglich (s. experimenteller Teil).

Das gefundene Verhältnis von 1/1 der beiden Komplexisomeren bleibt auch - abgesehen von der Zunahme unlöslicher Assoziate - erhalten, wenn die Umsetzung von 43a mit CO_2 bei höheren Temperaturen durchgeführt wird. Auch eine nachträgliche Erwärmung des Komplexgemisches mit zusätzlichem (E)- oder (Z)-1,3-Pentadien und CO_2 ändert das Verhältnis nicht mehr. Dies belegt, daß die Kupplungsreaktion am Eisen im Gegensatz zum Nickel[63] kinetisch kontrolliert abläuft und außerdem irreversibel ist. Die einmal geknüpfte Fe-O-Bindung bleibt erhalten.

7.3 Umsetzung von 108/109 mit MSA

Nach der Umsetzung des zu 108/109 analogen DCPE-Ni-Komplexgemisches mit MSA und anschließendem Erhitzen im Vakuum konnte D. Schaefer[24] die Sorbinsäure durch Sublimation rein erhalten, d. h. nach MSA-induzierter reduktiver Eliminierung der Ligand-Ni-Einheit und anschließender Umlagerung des gebildeten Lactons war die Säure ohne Protonolyse gebildet worden.

Eine vergleichbare Reaktion könnte auch an 108/109 durchführbar sein. Um dies zu testen, wurde das Komplexgemisch mit einem vier-molaren Überschuß an MSA in THF versetzt, wobei sich sofort ein dunkelroter Niederschlag ausbildete. Da der Feststoff in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist und sich im Massenspektrometer total zersetzt, konnte er nur durch IR-Spektroskopie und eine Elementaranalyse charakterisiert werden.



108/109

108: R = Me und R´= H

109: R = H und R´= Me

(25)

Im IR-Spektrum sind deutlich mehrere Absorptionsbanden von MSA bei 1782, 1756 und 1706 cm^{-1} sowie eine aufgespaltene ν-CO-Schwingungsabsorption bei 1584 cm^{-1} zu erkennen.

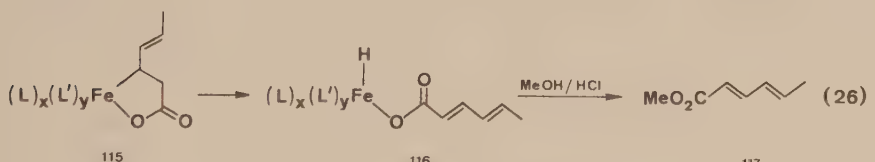
Die Elementaranalyse ergibt ein Fe/P-Verhältnis von 1/2. Aus dem Fe/C-Verhältnis und dem Differenzbetrag für Sauerstoff berechnet sich pro Metallatom die ungefähr dreifache MSA-Anzahl.

Aufgrund der hohen Ligandenzahl kann angenommen werden, daß die Kohlenwasserstoffkette in P nicht mehr η^3-gebunden ist, sondern in den beiden η^1-gebundenen Formen vorliegt, die in Gl. 25 skizziert sind. Auch hier reichen jedoch vier Liganden zur elektronischen Absättigung des Komplexes aus. Möglicherweise überbrücken zusätzliche MSA-Liganden über Sauerstoff-Donor-Bindungen wie in Kap. 6.4.2 beschrieben mehrere Metallzentren und bilden so die schwerlöslichen Assoziate.

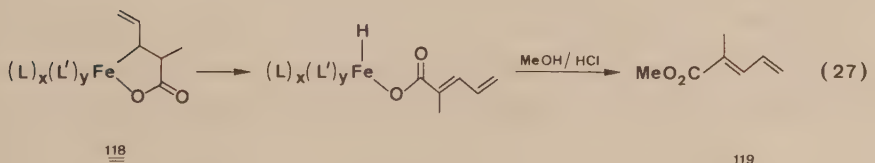
Das Erhitzen dieser Verbindung im Vakuum (10^{-4} bar) liefert erst bei 200°C ein farbloses Sublimat. Es besteht jedoch aus reinem Trimethylphosphanoxid. Sorbinsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden. Die Fe-O-Bindung ist demnach wesentlich stabiler als in korrespondierenden Ni-Komplexen die Ni-O-Bindung. Dies steht mit der erhöhten Elektronegativitätsdifferenz zwischen Eisen und Sauerstoff in Einklang. Somit ist eine reduktive Eliminierung unter den hier gegebenen Bedingungen nicht möglich.

Die Protonolyse des Assoziates in MeOH/HCl lieferte jedoch neben den Estern 110, 111 und 112 auch in ca. 20% Ausbeute den Methylester der Sorbinsäure 117.
Dies kann folgendermaßen erklärt werden:

Die η^1-Allyl-Fünfringform 115 kann durch eine β-Wasserstoff-Eliminierung leicht zu dem offenkettigen Eisen-Hydrido-Komplex 116 abreagieren, der dann bei der Protonolyse 117 ergibt (Gl. 26). Eine α-methylverzweigte Diencarbonsäure 119 (Gl. 27) konnte hingegen nicht nachgewiesen werden.



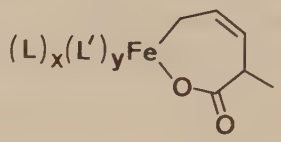
115 116 117



118 119

L = PMe_3 , L' = MSA

Daraus ist zu folgern, daß das α-methylverzweigte Kupplungsprodukt 109 im Komplex-Assoziat mit MSA nicht in der Form 118 vorliegt. Denn eine β-H-Eliminierung aus 118 (tert. H-Atom) wäre gegenüber der aus 115 sogar begünstigt.



L = PMe_3 L' = MSA

Q

Demzufolge ist für 109 die assoziierte Form Q bevorzugt, aus der keine β-H-Eliminierung möglich ist. Dies stimmt mit dem in Kap. 7.2 aufgestellten Postulat überein, daß 109 bei der Hydrolyse hauptsächlich über die η^1-Allyl-Siebenring-Form 114 abreagiert.

8 CC-Verknüpfung von CO_2 mit Ethen

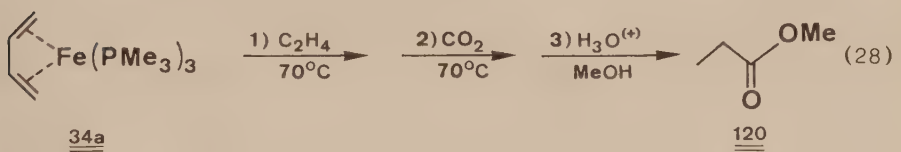
8.1 An 34a

Ethen kuppelt an Ligand-Nickel(0)-Komplexen mit CO_2 zu Nickelacyclopentanonen, die bei der Protonolyse Propionsäure liefern[18], mit dem Liganden DBU sind auch Pentansäure und Pentensäuren erhältlich[26].

Es sollte nun getestet werden, ob auch am Eisen(0)-System CC-Verknüpfungen von CO_2 mit Ethen möglich sind. Der Ethen-Eisen(0)-Komplex 56, der durch zwei DPPE-Liganden sehr stabilisiert ist, reagiert jedoch mit CO_2 auch bei 5 bar und 80°C nicht. Daraufhin wurde getestet, ob es möglich ist, an dem reaktiveren 34a zunächst Phosphan-Liganden oder das 1,3-Butadien durch Ethen zu verdrängen. An dem so gebildeten Ethen-Komplex sollte dann in situ eine Kupplungsreaktion zwischen Ethen und

CO_2 möglich sein.

Dies wurde auf folgende Weise durchgeführt: Zuerst wurde 34a in THF gelöst mit Ethen (20 bar) einen Tag bei 70°C gerührt. Anschließend wurde CO_2 (20 bar) aufgepreßt und das Reaktionsgemisch nochmals zwei Tage bei derselben Temperatur gehalten. Von der erkalteten Suspension wurde das THF abdestilliert und der Rückstand wie üblich mit MeOH/HCl in die Ester überführt. Neben verschiedenen Isomeren der Pentensäuremethylester konnte jetzt erstmals auch der Propionsäuremethylester 120 in 19% Ausbeute erhalten werden (Gl. 28).



34a 120 (28)

Eine CC-Kupplung zwischen Ethen und Kohlendioxid ist also prinzipiell auch am Eisen(0)-System möglich.

Die Ausbeute an Propionsäure konnte jedoch bei diesem System durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht weiter gesteigert werden. Die aus der Kupplungsreaktion des CO_2 mit dem 1,3-Butadien stammenden Pentensäuren blieben immer das Hauptprodukt. In den weiteren Untersuchungen wurde deshalb der sehr reaktive, ausschließlich Ethen und PEt_3 enthaltende Komplex 58 eingesetzt.

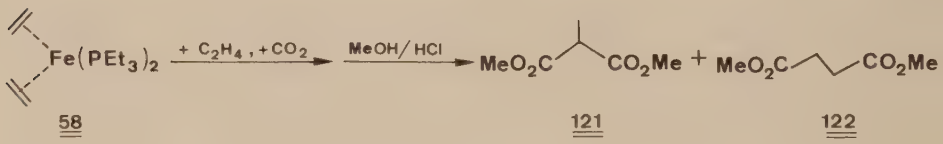
8.2 An 58

Wie bereits in Kap. 5.2 beschrieben, wird CO_2 an diesem Komplex reduktiv disproportioniert. Diese Reaktion sollte jedoch unterdrückt werden, wenn vor der Zugabe von CO_2 bereits zusätzliche Liganden im Überschuß in der Reaktionslösung vorhanden sind.

So sollte auch Ethen allein den Komplex soweit stabilisieren, daß Kupplungsreaktionen an ihm möglich werden.

Bei Vorversuchen mit 58 stellte sich heraus, daß dieser Komplex infolge seiner Reaktivität Umsetzungen mit CO_2 auch im Glasgefäß bei 1 bar möglich macht.

So wurde 58 bei tiefer Temperatur in THF gelöst, die vierfache molare Menge Ethen, anschließend die gleiche Gasmenge CO_2 eingeleitet und langsam unter Druckausgleich auf Raumtemperatur erwärmt. Der dabei gebildete braune Niederschlag wurde getrocknet und IR-spektroskopisch untersucht. Die nachgewiesene ν-CO-Schwingungsabsorption bei 1580 cm^{-1} belegte, daß eine Kupplungsreaktion mit dem CO_2 eingetreten war.



58 121 122

(29)

Um die Verknüpfungsart festzustellen, wurde das Produkt mit MeOH/HCl verestert und das entstandene Estergemisch gaschromatographisch analysiert. Überraschenderweise fand sich im Gemisch nun kein Propionsäureester mehr, sondern es wurden ausschließlich Dicarbonsäuredimethylester isoliert, nämlich die der Methylmalonsäure (121) und der Bernsteinsäure (122).

Das gaschromatographisch ermittelte Molverhältnis 121/122 betrug 4/1, die Gesamtausbeute 13%. Die dominierende Reaktion bei dieser Umsetzung war ungünstigerweise immer noch die reduktive Disproportionierung des Kohlendioxids.

Zur Optimierung der Ausbeuten und zur Untersuchung des Ligandeneinflusses auf das Molverhältnis der Disäuren wurde nun eine Versuchsreihe mit verschiedenen Liganden, Molverhältnissen und Lösungsmitteln durchgeführt (s. Tabelle 6).

Tabelle 6: *EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER LIGANDEN UND REAKTIONSBEDINGUNGEN AUF AUSBEUTE UND MOLVERHÄLTNIS DER NACH GL. 29 ERHALTENEN DIESTER*

L	L / Fe^0 / C_2H_4 / CO_2	Ausbeute (%)	121 / 122	
—	0 : 1 : 4 : 4	13	4 : 1	
PEt_3	2 : 1 ——— *a)	9	4 : 1	
PEt_3	2 : 1 ——— *b)	6	3.5 : 1	**
PMe_3	3 : 1 : 3 : 3	60	400 : 1	
DMPE	1 : 1 : 3 : 3	57	7 : 1	
DCPE	2 : 1 : 3 : 3	9	1 : 13	**
DCPE	2 : 1 : 3 : 3	49	1 : 10	

* Autoklav (5 bar C_2H_4, a)5 bar CO_2 b)0.5 bar CO_2)

** Toluol

Aus der Tabelle ist folgendes zu entnehmen:

a) Die Zugabe von zusätzlichem PEt_3 erhöht die Ausbeute an Disäuren nicht; das Molverhältnis 121/122 bleibt das gleiche.

b) Wird jedoch PMe_3 im Überschuß eingesetzt, so kann die Ausbeute auf 60% gesteigert werden, das isolierte Produkt ist jetzt fast ausschließlich der Methylmalonsäuredimethylester 121.

c) Mit dem Liganden DMPE kann ebenfalls eine gute Ausbeute erzielt werden, das Hauptprodukt ist jedoch auch hier 121.

d) Bei Einsatz des stark basischen Chelatbildners DCPE hingegen kehrt sich das Verhältnis 121/122 um. Der Bernsteinsäuredimethylester hat jetzt einen zehnfach höheren

Anteil am Produktgemisch.

e) Mit dem Lösungsmittel Toluol werden keine guten Ergebnisse erzielt. Das Molverhältnis der Produkte bleibt gegenüber den vergleichbaren Umsetzungen in THF nahezu konstant, die Ausbeuten nehmen hingegen stark ab.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Molverhältnis der gebildeten Disäuren durch Variation der Liganden in weitem Umfang steuerbar ist. Während mit L = PMe_3 überwiegend die Methylmalonsäure entsteht, wird mit L = DCPE hauptsächlich die Bernsteinsäure gebildet. Welche Effekte hierbei eine Rolle spielen, kann nur vermutet werden. Die Gegenüberstellung der elektronischen Parameter ν der Liganden und der Molverhältnisse der Disäuren läßt jedoch - bei aller Vorsicht - eine Deutung zu (Tabelle 7):

Tabelle 7: *ELEKTRONISCHE PARAMETER ν DER LIGANDEN UND IHR EINFLUSS AUF DAS MOLVERHÄLTNIS DER GEBILDETEN DISÄUREN*

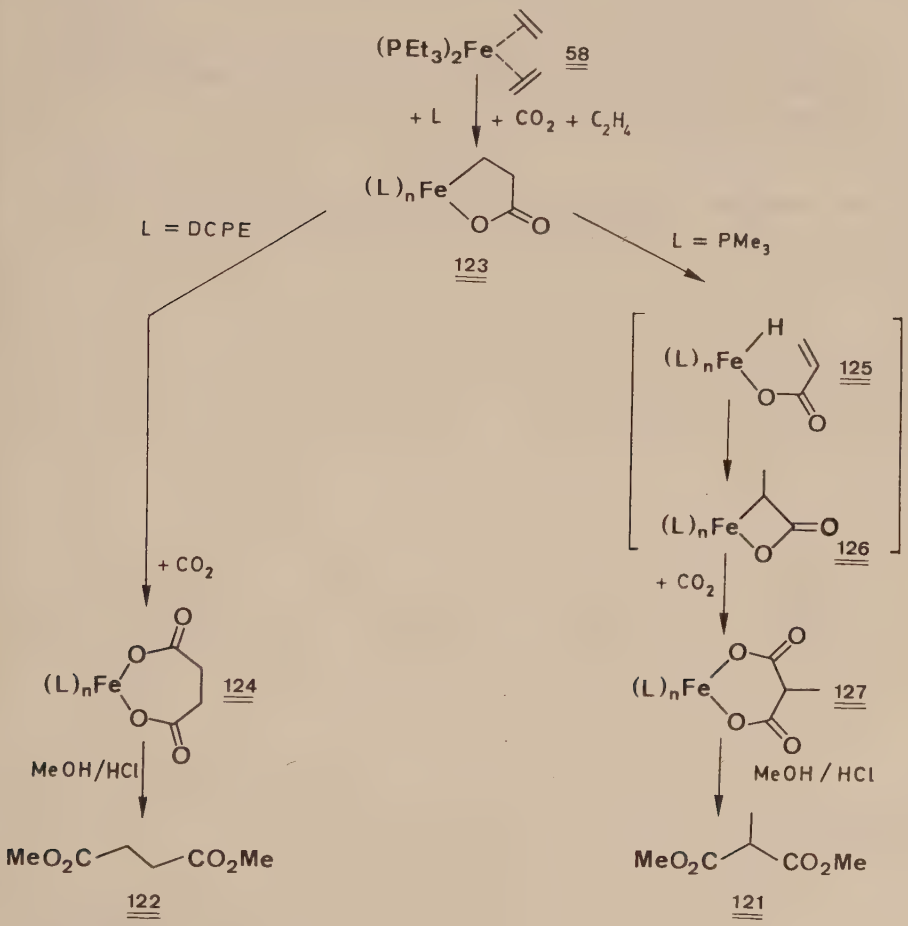
L	ν	Molverhältnis 121/122
PMe_3	2064.1	400: 1
DMPE	2063.1	7: 1
PEt_3	2061.7	4: 1
DCPE	2058.1	1:10

a) Zunehmende Basizität der Liganden, die mit der Abnahme des ν-Wertes korreliert, verändert das Verhältnis zugunsten der Bernsteinsäure, erniedrigt jedoch stark die Ausbeute.

b) Der Effekt der Ausbeuteerniedrigung wird durch den Einsatz von Chelatbildnern überkompensiert.

8.3 Zum Mechanismus der Disäurebildung

Als erster Schritt der Umsetzung des Komplexes 58 mit CO_2 muß das in einer 1/1 CC-Kupplungsreaktion mit Ethen gebildete Oxaferracyclopentanon 123 (Schema 25) angenommen werden. Dieses ist jedoch instabil und reagiert in Abhängigkeit vom zugesetzten Liganden auf verschiedene Weise weiter.

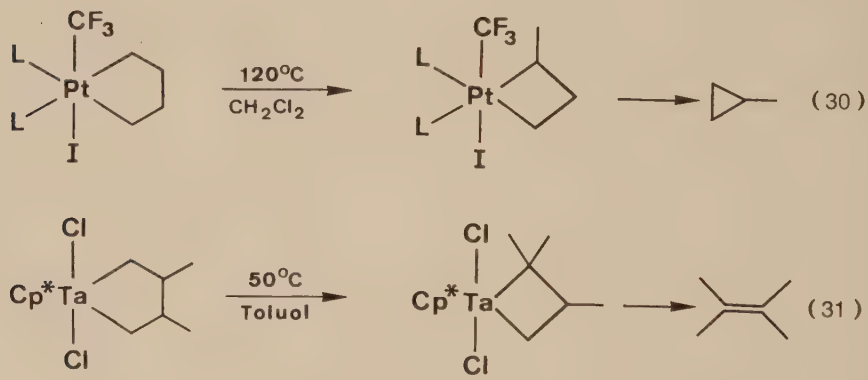


Schema 25

Der Weg A, der in Gegenwart von DCPE begünstigt ist, führt über die Insertion von CO_2 in die Fe-C-σ-Bindung von 123 zum Dioxaferracycloheptadion 124, welches in methanolischer HCl den Diester 122 freisetzt.

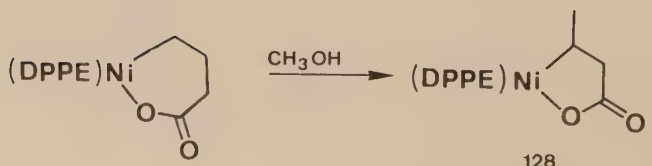
In Gegenwart der schwächer basischen Liganden PMe_3 und DMPE stabilisiert sich 123 zunächst durch eine β-Wasserstoff-Eliminierung zu 125 (Weg B). Eine erneute Hydrometallierung liefert das Oxaferracyclobutanon 126. Dieses ist aus zwei Gründen sehr reaktiv: Zum einen liegt ein gespanntes Vierringsystem, zum anderen eine Fe-C_{sek}-Bindung (Reaktivität M-C_{prim} < M-C_{sek}) vor. In diese Bindung insertiert deshalb wiederum sehr leicht CO_2 und bildet so das Methyldioxaferracyclohexadion 127. Die Hydrolyse dieses Endproduktes ergibt nun die Methylmalonsäure.

Ringkontraktionen, die mit dem Übergang von 123 zu 126 vergleichbar sind, wurden bereits von mehreren Autoren in der Literatur erwähnt (Gln 30 - 32):



(30)

(31)



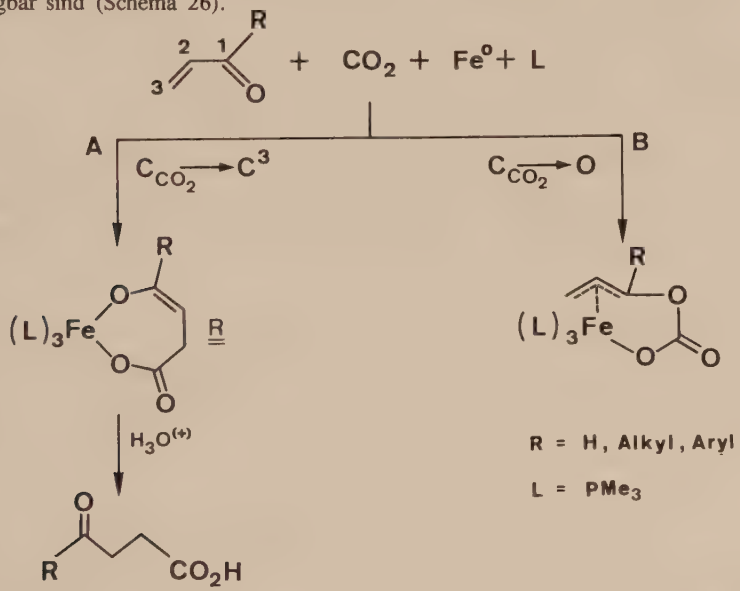
(32)

128

So liefern Platinacyclopentan-Komplexe neben anderen Produkten der reduktiven Eliminierung auch Methylcyclopropan[68]. Aus dimethylsubstituierten Tantalacyclopentanen entsteht in geringen Mengen das Tetramethylethen, das nur mit der Zwischenstufe eines Metallacyclobutans erklärbar ist[69]. Den ersten NMR-spektroskopischen Beweis für eine solche Ringverengungsreaktion lieferten Sano, Yamamoto und Yamamoto[70] mit der Darstellung des Oxanickelacyclopentanons 128.

9 Weitere präparative Möglichkeiten unter Verwendung von 58

Im Verlauf der Arbeit stellte sich die Frage, ob die Kupplungsreaktionen von CO_2 mit 1,3-Dienen auch auf Hetero-1,3-diene wie z. B. Acrolein oder Methylvinylketon übertragbar sind (Schema 26).

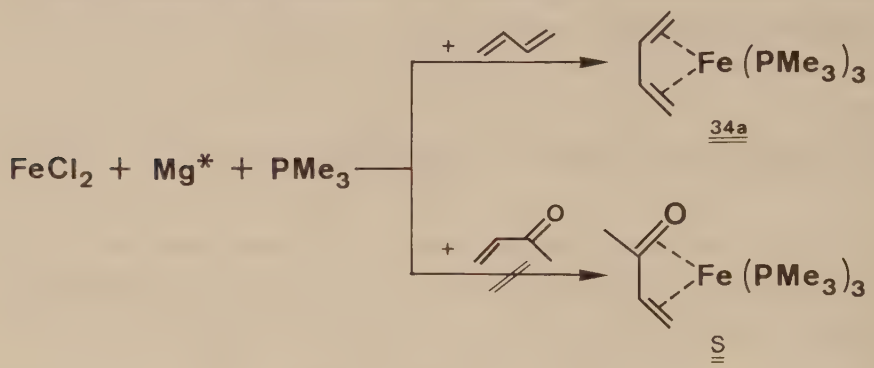


Schema 26

Hierbei wäre besonders der Reaktionsweg A interessant, weil er über eine

CC-Verknüpfung zu γ-Ketosäuren führt.

Hetero-1,3-Dien-Eisen(0)-Komplexe sind mit Kohlenmonoxid als stabilisierendem Liganden aus der Literatur[71] bekannt. Deshalb wurde versucht, einen entsprechenden Komplex (S) mit Methylvinylketon und PMe_3 als Liganden darzustellen.



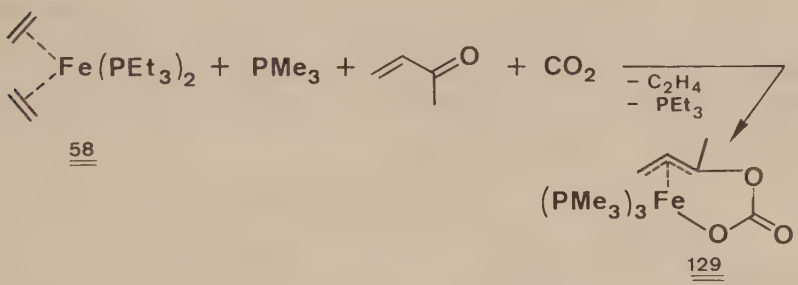
Schema 27

Dazu wurde dieselbe Reduktionsmethode von $FeCl_2$ (Schema 27) angewandt, mit der auch der Komplex 34a erhalten werden konnte. Das Methylvinylketon wurde dabei jedoch nicht ans Eisen fixiert; es wurde nur Tetrakis(trimethylphosphan)eisen(0)[55] erhalten.

Mit 58 stand aber bereits ein reaktiver Ausgangskomplex zur Verfügung, von dem sowohl die PEt_3-Liganden als auch das Ethen leicht abzulösen sind (vgl. Kap. 5.2). Es war zu erwarten, daß an 58 auch Methylvinylketon leichter fixiert wird, indem es PEt_3 oder Ethen substituiert.

So wurde 58 bei tiefer Temperatur in THF gelöst, mit Methylvinylketon und PMe_3 versetzt, die doppelte molare Menge CO_2 eingeleitet und auf Raumtemperatur erwärmt. Es entstand eine orangerote Suspension mit einem grünlichen Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und verworfen. Aus dem Filtrat kristallisierte bei -78°C ein orangefarbener mikrokristalliner Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von 145°C aus.

Ein ^{31}P-NMR-Spektrum des in Deuteroaceton gelösten Feststoffs liefert ein ABC-System dreier gleichartiger Phosphanliganden. Durch ein ^{1}H-NMR-Spektrum wurden diese als PMe_3 charakterisiert. Das Spektrum zeigt weiterhin die typischen Resonanzsignale eines η^3-Allylsystems. Daraus läßt sich schließen, daß durch eine C-O-Kupplungsreaktion der Komplex 129 (Gl. 33) gebildet worden ist. Denn eine CC-Kupplungsreaktion mit $C_{CO_2} \longrightarrow C^3$ im Sinne von A (Schema 26) kann nicht zur Ausbildung eines η^3-Allylsystems führen.



58 (33) 129

Ein CC-Kupplungsprodukt gemäß R wurde auch nicht nachgewiesen.

Dennoch ist diese Umsetzung insofern bemerkenswert, daß sämtliche zuvor ans nullwertige Metallzentrum fixierte Liganden verdrängt werden. Dabei bildet sich durch eine Kupplungsreaktion von CO_2 mit dem Methylvinylketon unter Koordination dreier neuer Phosphan-Liganden ein Metallkomplex der Oxidationsstufe II.

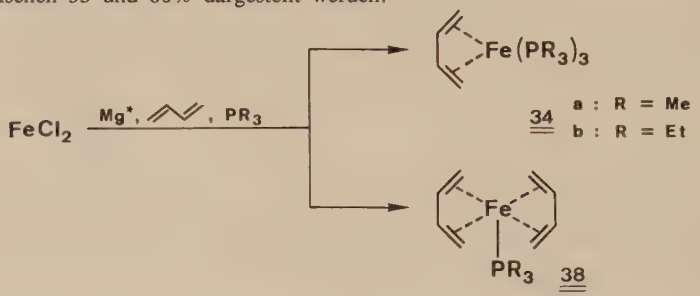
58 ist deshalb als sehr vielseitig verwendbarer Startkomplex für CC-Kupplungsreaktionen am Eisenzentrum anzusehen. Ob hieran z. B. auch Alkene, Heterokumulene oder Aldehyde mit anderen ungesättigten Cosubstraten verknüpft werden können, sollten weitere Untersuchungen zeigen.

10 Zusammenfassung

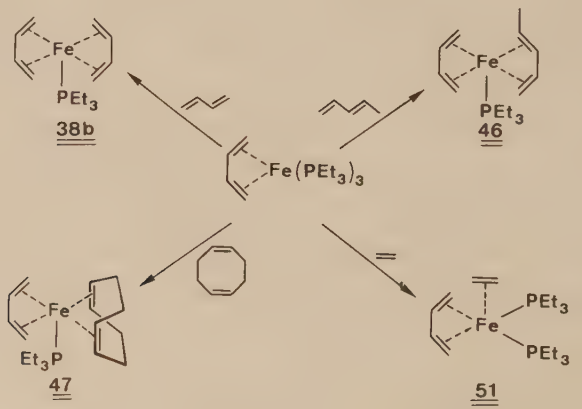
Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Ergebnisse erzielt:

A Darstellung von Eisen(0)-Komplexen

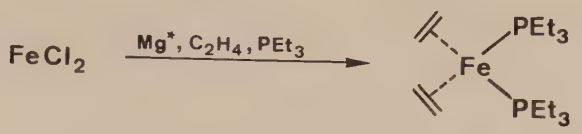
A1) In Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Reduktionsmethode konnten aus $FeCl_2$ mit aktiviertem Magnesium (Mg^*) sowohl Mono(1,3-Dien)tris(trialkylphosphan)- als auch Bis(1,3-Dien)mono(trialkylphosphan)eisen(0)-Komplexe in Ausbeuten zwischen 35 und 80% dargestellt werden:



A2) In 34b lassen sich ein bzw. zwei PEt_3-Liganden durch Ethen bzw. Diene mit konjugierten und isolierten Doppelbindungen leicht zu den folgenden Fe(0)-Komplexen verdrängen:

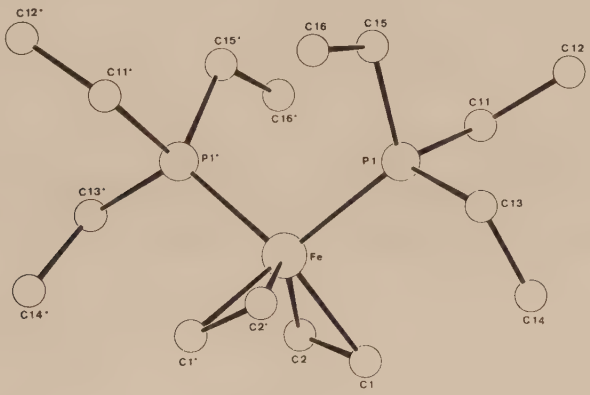


A3) In Erweiterung der unter A1) aufgeführten Reduktionsmethode ist aus $FeCl_2$, Ethen und PEt_3 auch der neuartige 16-Elektronen-Komplex Bis(ethen)bis(triethylphosphan)-eisen(0) (58) zugänglich.



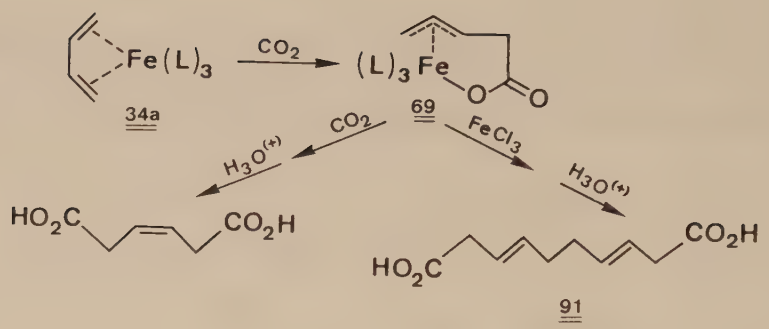
58

Eine Kristallstrukturanalyse ergab den Aufbau dieses paramagnetischen Komplexes im Festkörper:



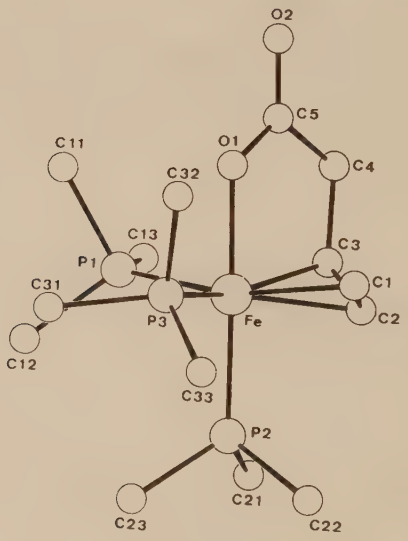
B Reaktionen mit Kohlendioxid

B1) 34a reagiert schon bei 35°C mit CO_2 im Sinne einer 1/1 CC-Kupplung zum η^3-Allyl-Eisencarboxylat-Komplex 69:

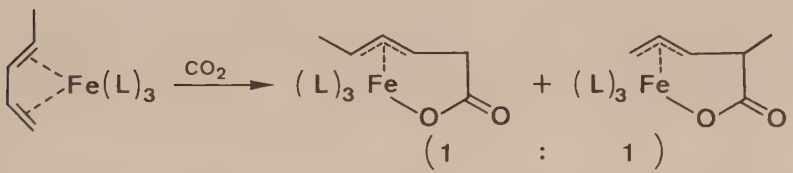


B2) Aus 69 wird mit CO_2 unter verschärften Bedingungen (90°C, 5 bar) ein Dicarboxylat, woraus im Zuge der Hydrolyse eine 1,4-Dicarbonsäure entsteht, die als Dimethylester (Z)-76 nachgewiesen wurde. $FeCl_3$ induziert an 69 eine intermolekulare CC-Verknüpfung, die letztlich zu der linearen 1,8-Dicarbonsäure 91 führt.

B3) NMR-spektroskopische Messungen sagen aus, daß 69 in Lösung als dynamisches System vorliegt. Der molekulare Aufbau der Verbindung ergab sich aus einer Kristallstrukturanalyse. Beide Analysenmethoden bestätigten die η^3-Allylstruktur.

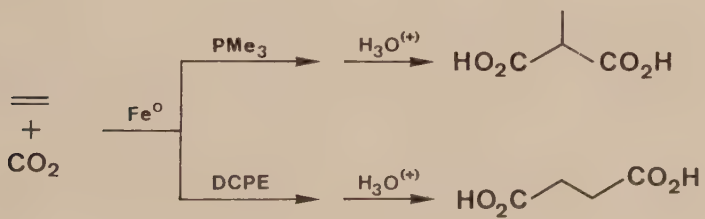


B4) Auch substituierte 1,3-Diene kuppeln mit CO_2 am Fe(0)-System zu η^3-Allyleisen-Carboxylat-Komplexen. Mit monosubstituierten Dienen entstehen wie erwartet zwei regioisomere Kupplungsprodukte im Molverhältnis 1/1. Das Isomerenverhältnis wurde sowohl NMR-spektroskopisch als auch anhand der bei der Hydrolyse gebildeten Hexensäuren bestimmt.



43a 108 109

B5) Am Ligand-Eisen(0)-System läßt sich CO_2 derart aktivieren, daß nun auch aus Ethen Dicarbonsäuren zugänglich werden. Während bei Einsatz von PMe_3 überwiegend die Methylmalonsäure - als Dimethylester 121 nachgewiesen - entsteht, wird mit DCPE als Ligand hauptsächlich die Bernsteinsäure - als Dimethylester 122 charakterisiert - gebildet.



B Experimenteller Teil

1 Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden sämtliche Operationen in ausgeheizten Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel

Pentan, Hexan, Diethylether und Benzol wurden zunächst über $CaCl_2$ und Natriumdraht vorgetrocknet und anschließend in Umlaufapparaturen über K/Na-Legierung destilliert. Toluol wurde über $NaAlEt_4$, THF über $MgEt_2$ destilliert. Methanol und Ethanol wurden nach Literatur[72)] getrocknet und anschließend unter Argon destilliert. Pyridin wurde über CaH_2 getrocknet und über $LiAlH_4$ destilliert.

Gase

CO_2 wurde über einen Oxisorb-Filter der Messer-Griesheim GmbH, Ethen durch eine $AlEt_2OEt$-Lösung in Aliphatin geleitet. Das für Autoklavenversuche verwendete Ethen wurde nicht getrocknet. CO wurde zum Trocknen durch Triisobutylaluminium in Aliphatin geleitet.

Den Berechnungen von Gasmengen liegt ein Molvolumen von 24 Litern zugrunde.

Organische Verbindungen

Tricyclohexylphosphan (Ventron), DPPE (Aldrich), Diphenylethin und Maleinsäureanhydrid waren am Institut vorhanden und wurden am HV getrocknet. DMPE, Triethylphosphan, Dicyclohexylphosphan, Diethylphenylphosphan (alle Strem), Trimethylphosphit, Essigsäureanhydrid, 2-Butin, Ethylbromid, Allylchlorid, Methylvinylketon und 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien (Aldrich) waren ebenfalls vorhanden und wurden unter Argon destilliert. 1,3-Pentadien (E/Z-Isomerengemisch) wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. R. Rienäcker überlassen. Es wurde durch präparative Gaschromatographie in seine beiden Isomeren aufgetrennt.

Weitere Ausgangsverbindungen

DCPE wurde nach Lit.[73] hergestellt. Die Herstellung von Trimethylphosphan erfolgte analog Lit.[74], jedoch im Technikums-Maßstab. Dabei wurde abweichend von der Vorschrift in Di-n-Butylether gearbeitet, um die wäßrige Aufarbeitung des Produkts zu umgehen. Magnesium-Sand, Korngröße 50 mesh, der Fa. Ventron, wurde bei 90°C am HV getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Wasserfreies $FeCl_3$, $FeCl_2$ und $FeBr_2$ wurden von der Fa. Ventron erworben. Magnesacyclopent-3-en·2THF (35) wurde abweichend von den Literaturangaben[34] nach folgender Arbeitsvorschrift aus dem Institut dargestellt:

Zu einer Suspension von 39.76 g (1.636 mol) Mg in 50 ml THF werden zunächst 4 ml Ethylbromid getropft. Zu dem so aktivierten Mg werden nun bei -20°C weitere 550 ml THF und 43.4 g (70 ml, 804 mmol) 1,3-Butadien gegeben. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Intensivkühler (festes CO_2/Aceton, -78°C) versehen und bei 20°C gerührt. Dabei geht das Mg weitgehend in Lösung, während sich gleichzeitig ein hellgelber Niederschlag ausbildet. Nach 5 d wird der Feststoff von den nicht umgesetzten Mg-Spänen vorsichtig abdekantiert, vom THF abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Erhalten: 145.6 g (655 mmol, 82%) 35.

2 Analysenverfahren

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen mit einer Thiele-Schmelzpunktapparatur ermittelt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen

Die C-, H-, Fe- und P-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Spektroskopische Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Massenspektren wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian MAT CH 5 bzw. einem Finnigan MAT 311a, jeweils 70 eV, gemessen. GC-MS-Kopplungen wurden mit einem Varian MAT CH 7, CI-Messungen mit einem Finnigan MAT 8230, jeweils 70 eV, durchgeführt. Die Analyse von Gasgemischen erfolgte mit einem CEC-103 Massenspektrometer. Zur Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren dienten ein Varian A 60, ein Bruker WP 80 und ein Bruker WH 400 FT; ^{13}C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WH 400 und ^{31}P-NMR-Spektren mit einem Bruker WP 80 FT bei 32,37 MHz gemessen (externer Standard H_3PO_4).

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Nonius-CAD 4 Einkristalldiffraktiometer durchgeführt.

Chromatographische Methoden

Für die säulenchromatographischen Trennungen wurde Kieselgel 60 - Korngröße 0.040 - 0.063 mm (230- 400 mesh ASTM) der Firma Merck eingesetzt.

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit BP 427, Dani PTV und Carlo Erba Mega Geräten, bei GC-MS-Kopplungen mit einem Perkin-Elmer F 22, aufgenommen. Die Ausbeuten wurden aus den Flächenprozenten unter Berücksichtigung der Responsefaktoren gegenüber n-C_{13}, n-C_{14} oder Essigsäureisopentylester als internen Standards berechnet. Die Analysenbedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt (Detektor FID).

TABELLE 8: *BEDINGUNGEN DER GC-ANALYSEN*

Nr.	Gerät	Säule	Länge (m)	Temperatur (°C)	Trägergas	Druck (bar)
GC 1	Perkin-Elmer	OV-1	50	60 - 260	H_2	1.0
GC 2	BP 427	OV-1/H 1679a	48	60 - 300	H_2	0.5
GC 3	Dani	PS 240/H 1822b	55	60 - 280	H_2	1.0
GC 4	BP 427	OV-1/H 1721a	65	60 - 280	N_2	1.0
GC 5	BP 427	PS 240/H 1822b	53	60 - 280	H_2	0.5
GC 6	BP 427	OV-1/H 1721a	65	60 - 280	H_2	1.0
GC 7	BP 427	PS 240/H 1822b	55	60 - 280	N_2	1.0
GC 8	BP 427	PS 240/H 1831c	44	60 - 280	H_2	1.0
GC 9	BP 427	PS 240/H 1831b	46	60 - 280	H_2	1.0
GC10	BP 427	PS 240/H 1765	52	60 - 280	H_2	0.5

3.1 Herstellung der (E)-2,3-Diphenylpropensäure (27)

1.08 g (5 mmol) wasserfreies $FeBr_2$ werden unter dreistündigem Rühren in 48.5 ml THF gelöst und vom unlöslichen schwarzen Rückstand abfiltriert. Zur Lösung werden 2.8 g (6.63 mmol) DCPE in 45 ml THF und 1.27 g (7.15 mmol) Diphenylethin in 13.5 ml THF gehebert und die Mischung in einen Tropftrichter überführt.

0.37 g (15 mmol) Mg-Sand in 10 ml THF werden mit zwei Tropfen EtBr versetzt. Hierzu werden innerhalb von 2 min 5 ml der Tropftrichterlösung getropft, das Argon abgepumpt, auf 0°C gekühlt und CO_2 eingeleitet, während der Rest der Lösung in 2 h zugesetzt wird. Danach wird noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein dunkelbrauner, schaumartiger Feststoff zurück. Dieser wird mit 2 N H_2SO_4 hydrolysiert. Es wird von dem dabei anfallenden Feststoff (Phosphanoxide) abfiltriert und in Ether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird mit 2 N NaOH versetzt, die beiden Phasen getrennt, die wäßrige Phase wiederum mit 2 N H_2SO_4 angesäuert und der dabei anfallende weiße Niederschlag in Ether ausgeschüttelt.

Die Etherphase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das LM abdestilliert. Reinigung des Rückstands durch Umkristallisation in Hexan/Toluol 4:1.

Erhalten: 1.057 g (4.7 mmol, 94% bez. auf $FeBr_2$) 27,
(^{1}H-NMR-Vergleich).

Fp.: 172°C (Lit.[75]: 172°C)

MS: (m/z): 224 (M^+), 179 (M^+-CHO_2)

3.2 Herstellung der (E)-2-Methyl-2-butensäure (29) und des Dimethylmaleinsäureanhydrids (30)

Die Tropftrichterlösung wird wie unter 3.1 beschrieben, jedoch ohne Diphenylethin, vorbereitet. Sie wird beginnend bei RT und nach Dunkelfärbung des Reaktionsgemischs

unter Abkühlung auf 0°C während 110 min zu 0.25 g (10 mmol) Mg-Sand, der in 10 ml THF aufgeschlämmt und mit 2 Tr. EtBr versetzt worden ist, getropft. Danach wird 75 min bei 0°C gerührt und dann 1.08 g (20 mmol) 2-Butin mit der Pipette hinzugegeben. 5 min darauf wird das Argon gegen CO_2 ausgetauscht und noch 21 h unter Erwärmung auf RT gerührt.

Nach Aufarbeitung wie unter 3.1 beschrieben wird der ölige, gelbe Rückstand zur Abtrennung der Phosphanoxide über eine Kieselgel-Filtrationssäule mit Toluol/Ether 1:1 als Laufmittel gegeben.

Erhalten: 242.2 mg weißes, kristallines Produktgemisch.

MS: m/z 162 (M^+), Hexamethylbenzol (63)
m/z 154 (M^+), 2,3,4-Trimethylhexa-2,4-diensäure
m/z 126 (M^+), Dimethylmaleinsäureanhydrid (30)
m/z 100 (M^+), (E)-2-Methyl-2-butensäure (29)

3.2.1 Veresterung des Produktgemischs aus 3.2

240 mg des Produktgemischs aus 3.2 werden bei -30°C mit 10 ml einer 6 N methanolischen HCl-Lösung versetzt, innerhalb von 24 h auf RT erwärmt und mit wäßriger $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert. Das erhaltene Estergemisch wird in Ether ausgeschüttelt, der Ether abdestilliert und der Rückstand mittels GC-MS-Kopplung (GC 1) und quantitativ gaschromatographisch analysiert (GC 2).

Erhalten: 145.6 mg (1.28 mmol, 25.6% bez. auf $FeBr_2$)
29-Methylester
136.8 mg (0.8 mmol, 16% bez. auf $FeBr_2$) 30.

4 Herstellung der Alkadien-Trialkylphosphan-Eisen(0)-Komplexe

4.1 Herstellung des Mono(1,3-Butadien)-Eisen(0)-Komplexes 34b

(typische Arbeitsvorschrift, Methode A)

Zu einer Suspension von 6.08 g (47.99 mmol) $FeCl_2$ in 150 ml THF werden bei 20°C 18.14 g (153.56 mmol) PEt_3 gegeben, wobei der größte Teil des Feststoffs unter Braunfärbung in Lösung geht. Nach Abkühlen auf -10°C setzt man dann unter Rühren 10.87 g (48.69 mmol) Magnesacyclopent-3-en·2THF portionsweise zu. Nach ca. 36 h wird das THF bei -10°C (10^{-5} bar) abdestilliert.

Zur Abtrennung der unlöslichen Magnesiumsalze wird der Rückstand in ca. 300 ml Pentan (-10°C) aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf ein Drittel seines Volumens eingeengt und auf -78°C abgekühlt. Die nach 1 d ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und zur Reinigung in wenig Diethylether (-78°C) umkristallisiert.

Erhalten: 15.14 g (32.62 mmol, 68%) 34b.

Die Herstellung der in Tab. 9 aufgeführten Komplexe 34a und 34c erfolgt analog, wobei jedoch zur Gewinnung von 34a 20°C eingehalten werden können, 34c hingegen bei -40°C dargestellt werden muß. Die Reinigung von 34c erfolgt durch Umkristallisation in Aceton (-78°C).

4.2 Herstellung des Bis(1,3-Butadien)-Eisen(0)-Komplexes 38d

(typische Arbeitsvorschrift, Methode A)

Zu einer Suspension von 2.78 g (21.94 mmol) $FeCl_2$ in 70 ml THF werden bei 0°C 2.59 g (21.93 mmol) PEt_3 und 1.78 g (2.87 ml. 32.96 mmol) 1.3-Butadien gegeben. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Intensivkühler (festes CO_2/Aceton, -78°C) versehen und unter Rühren 5.31 g (23.92 mmol) Magnesacyclopent-3-en·2THF portionsweise zugesetzt. Nach 24 h wird das THF bei RT (10^{-4} bar) abdestilliert.

Zur Abtrennung der Magnesiumsalze wird der Rückstand in ca. 200 ml Pentan auf-

genommen, filtriert und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Zur Reinigung wird in wenig Diethylether (-78°C) umkristallisiert.

Erhalten: 4.65 g (16.50 mmol, 75.2%) 38d

Die Herstellung der in Tab. 9 aufgeführten Komplexe 38b und 38e erfolgt analog, wobei zur Gewinnung von 38e jedoch -30°C erforderlich sind.

Zur Isolierung von 38e hat sich folgende Reinigungsmethode als besonders zweckmäßig erwiesen: Der nach der Pentan-Extraktion verbleibende Rückstand wird bei 20°C kurz mit Aceton digeriert, filtriert und das Filtrat verworfen. Der so erhaltene Rückstand wird mit 200 ml siedendem Pentan pro g Substanz erwärmt, erneut filtriert, der Filterrückstand (elementares Eisen) verworfen und das Filtrat auf -20°C abgekühlt. Aus der Pentan-Lösung kristallisiert 38e dann analysenrein aus.

4.3 Herstellung des Eisen(0)-Komplexes 43a

(typische Arbeitsvorschrift, Methode B)

Zu einer Suspension von 291.7 mg (12 mmol) Magnesium und 128.3 mg (0.72 mmol) Anthracen in 12 ml THF[43)] wird bei 0°C 2.32 g (30.51 mmol) PMe_3 und 0.69 g (10.17 mmol) (E)-1,3-Pentadien gegeben. Die Suspension wird nun mit 25 ml THF verdünnt und dann portionsweise 1.289 g (10.17 mmol) $FeCl_2$ zugesetzt. Nach 24 h Rühren wird das THF bei 0°C (10^{-4} bar) abdestilliert und der Rückstand zur Abtrennung der unlöslichen Magnesium-Salze in 60 ml Pentan (-20°C) aufgenommen. Nach der Filtration wird die Pentan-Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und die nach 1 d bei -78°C ausgeschiedenen Kristalle zur Reinigung in wenig Diethylether (-78°C) umkristallisiert.

Erhalten: 1.71 g (4.87 mmol, 47.9%) 43a

Die Herstellung der in Tab. 9 aufgeführten Komplexe 38b, 34b, 38e, 45 und 48 erfolgt analog, wobei zu ihrer Gewinnung mit Ausnahme von 38b jedoch Temperaturen von -30°C eingehalten werden müssen. Der Komplex 38e wird wie vorstehend beschrieben isoliert.

4.4 Herstellung des Eisen(0)-Komplexes 46

(typische Arbeitsvorschrift, Methode C)

2.19 g (4.72 mmol) 34b (nach Methode A erhalten) wird in 50 ml THF (-10°C) gelöst, mit 1.28 g (18.88 mmol) (E)-1,3-Pentadien versetzt und auf 32°C erhitzt. Nach 3 d Rühren wird das THF bei RT (10^{-4} bar) abdestilliert, der braune, ölige Rückstand in 15 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich nach 1 d bei -78°C orangerote Kristalle ab, die filtriert und getrocknet werden.

Erhalten: 0.92 g (3.09 mmol, 65.5%) 46

Die Herstellung der in Tab. 9 aufgeführten Komplexe 38d und 47 erfolgt analog jeweils bei 20°C. Bei der Herstellung von 47 wurde als Lösungsmittel 1,5-COD eingesetzt.

Weitere analytische Daten der vorstehend beschriebenen Komplexe in den Tabellen 10 und 11.

Tabelle 9: *AUSBEUTEN UND CHARAKTERISIERUNG DER TRIALKYLPHOSPHAN- ALKADIEN-EISEN(0)-KOMPLEXE*

Komplex	Ausbeuten (%) nach Methode			Fp. (°C) (Zers. (°C))	MS m/z (M^+)	Elementaranalysen (gef. (ber.) (%))			
	A	B	C			C	H	P	Fe
34a	78	x	--	(120)	338				
34b	68	42	--	(48)	kein M^+-Peak, größtes Bruchstück: 346	56.94 (56.89)	10.93 (10.99)	20.04 (20.04)	12.10 (12.07)
34c	38	x	--	44 (65)	Zersetzung neben 324 = 38f	59.80 (63.05)	11.20 (11.69)	15.02 (15.76)	8.92 (9.49)
38b	19	12	--	161- 2 (200)	240	55.08 (55.00)	8.76 (8.75)	12.84 (12.99)	23.14 (23.33)
38d	75	x	82	67 (170)	282	59.57 (59.60)	9.57 (9.74)	11.90 (10.99)	19.64 (19.86)
38e	34	38	--	(117-20)	444	71.20 (70.27)	10.40 (10.14)	6.46 (6.98)	11.81 (12.61)
43a	--	48	--	(110-20)	352	47.86 (47.73)	10.08 (9.94)	26.32 (26.42)	15.80 (15.90)
45	--	24	--	(160)	366	49.36 (49.18)	9.66 (10.11)	25.41 (25.41)	15.46 (15.30)
46	--	35	--	68 (128-32)	310	61.72 (61.94)	9.40 (10.00)	10.36 (10.00)	18.50 (18.06)
47	x	x	85	(82)	336	64.18 (64.29)	9.01 (9.82)	9.28 (9.23)	16.68 (16.67)
48	x	x	66	107 (125-30)	296	60.69 (60.81)	9.80 (9.78)	10.41 (10.47)	18.89 (18.92)

-- Methode nicht anwendbar. x Versuch nicht durchgeführt.

Tabelle 10: *IR- UND ^{31}P-NMR-DATEN DER TRIALKYLPHOSPHAN-ALKADIEN-EISEN(0)-KOMPLEXE*

Komplex	IR (KBr) (cm^{-1})		^{31}P-NMR [$(CD_3)_2CO$]	
	1,3-Dien	Trialkylphosphan	Mess-T (°C)	δ (ppm)
34a			-30	26.5 (1P); 24.8d (2P) J_{PP}= 7.9 Hz[g]
34b	3028,669,592,473,430	1458,1419,1373,1260,1030,758[a]	-40	44.7t (1P); 38.4d (2P) J_{PP}= 4.3 Hz[g]
34c	3015,663,473,433	1455,1411,1371,1080,726[b]	-30	39.0t (1P); 33.6d (2P) J_{PP}= 4.3 Hz
38b	3038,1208,1185,650,540,465	1425,1278,945,752[c]		
38d	3038,3025,1210,1185,645,615,533,455	1455,1430,1370,1255,1030,758	28	53.4
38e	3040,1218,640,460,430,	1440,1005,895,885,849,720,529,500	28	58.7[h]
43a	3040,3010,1365,1270,650,470	1290,930,690	-50	27.7d (P_A); 24.4d (P_B); 19.5dd (P_C) J_{AB}= -0.2, J_{AC}= 58.0, J_{BC}= 10.2 Hz
45	3050,3005,650,599,475,430	1270,930,725	-40	25.7 breit(1P); 21.1 breit(2P)[g]
46	3020,1220,1190,650,615,530,455	1258,1030,890,760[d]	28	45.6
47	695,612,465,410 1480,1465,1320,880,490[e] 3050,3020[f]	1450,1430,1375,1245,1030,765		
48	3038,1213,1188,650,613,535,458	1373,1258,1034,760	28	49.3

[a]-40°C; [b]-50°C; [c]kap. in Nujol gemessen; [d]kap. gemessen;
[e]1,5-COD; [f]olef. CH; [g]in C_7D_8, 2.09 ppm, gemessen; [h]in C_4D_8O, 3.58 ppm, gemessen.

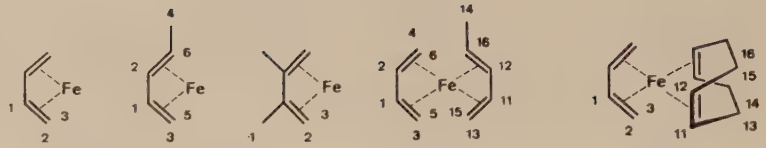
Tabelle 11: *^{1}H- und ^{13}C-NMR-DATEN DER TRIALKYLPHOSPHAN-ALKADIEN-EISEN(0)-KOMPLEXE*

Komplex	Messtemperatur(°C)	^{1}H-NMR [200 MHz, $(CD_3)_2CO$, 2.04 ppm] δ (ppm)	^{13}C-NMR [100.6 MHz, $(CD_3)_2CO$, 29.80 ppm, 37°C] δ (ppm)
34a	-30	4.14 (2H,H-1); 1.41 (9H,H-7); 1.08 (18H,H-7); 0.31 (2H,H-2); -1.88 (2H,H-3)	
34b	-40	4.94 (2H,H-1); ca. 0.8 (2H,H-2); -1.63 (2H,H-3); 1.88, 1.47, 1.20, 0.91 (45H,H-7,8)[b]	
38b	28	4.40 (4H,H-1); 1.77 (9H,H-7); 0.81 (4H,H-2); -1.33 (4H,H-3)[a]	80.85 (C-1), 39.02 (C-2), 20.36 (C-3)
38d	28	4.45 (4H,H-1); 2.09 (6H,H-7); 1.24 (9H,H-8); 0.88 (4H,H-2); -1.41 (4H,H-3)	81.26 (C-1), 37.86 (C-2), 19.70 (C-3), 8.60 (C-4)
38e	28	4.43 (4H,H-1); 2.13, 1.80, 1.34 (33H, 3Cy); 0.97 (4H,H-2); -1.39 (4H,H-3)[c]	
43a	-30	4.10 (1H,H-2); 4.01 (1H,H-1); 1.42, 1.17, 1.06 (9H,H-7); 1.13 (3H,H-4); 0.19 (1H,H-3); -1.29 (1H,H-6); -2.37 (1H,H-5)[a]	83.80 (C-3), 72.77 (C-4), 43.12 (C-2), 3.21 (C-5), 25.38 (C-6), 24.86 (C-7),[d] 23.20 (C-8), 20.99 (C-1)[d]
45	28	-2.06 (2H,H-3), H-1, H-2 und H-7 nicht identifiziert):	
46	0	4.48 (2H,H-2); 4.30 (2H,H-1); 2.23 (6H,H-7); 1.26 (9H,H-8); 0.95 (6H,H-4); 0.44 (2H,H-3); -0.89 (2H,H-6); -1.70 (2H,H-5)	
47	28	5.80 (2H,H-1); 2.52, 2.38 (2H, H-11,12); 2.27 (6H,H-7); 1.69 (2H,H-15); 1.58 (2H,H-14); 1.10 (9H,H-8); -0.17 (2H, H-2); -1.97 (2H,H-3); H-13 und H-16 nicht identifiziert	
48	28	4.51 (1H,H-1); 4.41 (1H,H-2); 4.38 (1H,H-11); 4.22 (1H,H-12); 2.12 (6H, H-7); 1.25 (9H,H-8); 0.85 (3H,H-14); 0.79 (1H,H-3); 0.76 (1H,H-4); 0.64 (1H,H-13); -0.82 (1H,H-16); -1.41 (1H,H-6) -1.42 (1H,H-5); -1.51 (1H,H-15)[a]	85.9 (C-7), 79.87 (C-3), 79.72 (C-2), 77.40 (C-6), 49.38 (C-8), 40.00 (C-1), 36.56 (C-4), 19.80 (C-10), 18.27 (C-9), 8.66 (C-11)

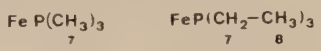
[a] 400 MHz; [b] in C_7D_8, 2.09 ppm, gemessen; [c] in C_4D_8O, 3.58 ppm, gemessen; [d] 10°C.

Bezifferungen in Tabelle 11:

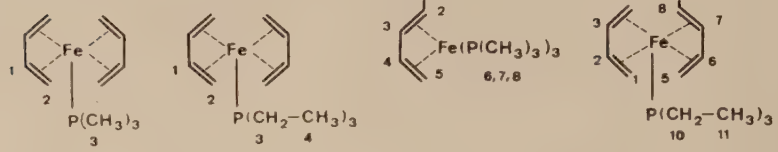
^{1}H-NMR:



34a,b 38b,d,e 43a,48 45 46 47



^{13}C-NMR:



38b 38d 43a 48

Fp.: 0°C (Zers.), paramagnetisch

$C_{23}H_{53}FeP_3$ (478.45) ber.: Fe 11.67 P 19.42

gef.: Fe 10.64 P 18.09

4.5.1 Umsetzung von 49 mit 1,3-Butadien

0.96 g (2 mmol) 49 werden in 50 ml Diethylether bei -50°C gelöst und mit 0.37 g (0.6 ml, 6.85 mmol) 1,3-Butadien versetzt. Unter Rühren wird anschließend langsam auf RT erwärmt, wobei sich die Lösung von grün nach orange verfärbt und elementares Fe ausfällt. Dieses wird abfiltriert, das Filtrat bis auf 10 ml eingeengt und auf -78°C gekühlt. Dabei bilden sich orangefarbene Kristalle, die isoliert und getrocknet werden.

Erhalten: 232.6 mg Komplexgemisch

Elementaranalyse: gef.: 11.01% P

Die Hauptbestandteile sind lt. MS:

m/z 282 (M^+, 38d)

m/z 296 (M^+, 46)

m/z 310 (M^+, 48)

^{31}P-NMR ($(CD_3)_2CO$, 25°C): δ (ppm):

53.4 (s), 60.6% P (15.5 mg) = 141.0 mg (25.0%) 38d

49.3 (s), 9.8% P (2.5 mg) = 24.3 mg (4.1%) 46

45.6 (s), 13.8% P (3.5 mg) = 35.3 mg (5.7%) 48

5.1 Herstellung der Eisen(0)-Komplexe 50 und 51

a)2.20 g (4.74 mmol) 34b werden bei -78°C in 70 ml THF gelöst und 1.76 g (1.68 ml, 14.22 mmol) Trimethylphosphit zugesetzt. Dann wird unter Rühren langsam auf RT erwärmt. Nach 4 d wird das LM abdestilliert, der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte seines Volumens

eingeengt und auf -78°C gekühlt. Nach einigen Tagen fallen olivgrüne Kristalle aus, die isoliert und getrocknet werden.

Erhalten:	1.35g (2.87 mmol, 60.6%) 50
Fp.:	90 - 95°C (Zers.)
IR (KBr): (cm^{-1}):	3038, 1170, 670, 550 (1,3-Butadien); 1458, 1422, 1373, 1260, 1030, 756 (PEt_3); 1047 (ν_{P-O}).
MS: (m/z):	470 (M^+), 416 ($M^+ - C_4H_6$), 346 ($M^+ - P(OMe)_3$), 292 [$M^+ -(C_4H_6 + P(OMe)_3)$], 118 (PEt_3^+).

b)1.49 g (3.21 mmol) 34b wird bei -78°C in 70 ml THF gelöst und mit Ethen gesättigt. Die Temperatur wird unter Rühren innerhalb von drei Tagen auf 0°C erhöht, wobei sich die Lösung von bernsteinfarben nach dunkelgrün verfärbt. Darauf wird das THF bei 0°C am ÖV abdestilliert, der dunkelgrüne Rückstand in 10 ml Pentan von 0°C aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich bei -78°C ein grüner Feststoff ab, der isoliert und getrocknet wird.

Erhalten:	506 mg Komplexgemisch, lt. MS bestehend aus 38d und 51 im Verhältnis von ca. 1/1.
Danach erhalten:	258 mg (0.69 mmol, 21.5%) 51
MS (m/z):	374 (M^+), 320 ($M^+ - C_4H_6$), 292 ($M^+ -(C_2H_4 + C_4H_6)$) Verbindung 51; 282 (M^+), 228 ($M^+ - C_4H_6$), 174 ($M^+ - 2C_4H_6$), Verbindung 38d.

5.2 Herstellung des Eisen(0)-Komplexes 58

3.20 g (131.69 mmol) Mg^* in 20 ml THF werden auf -78°C gekühlt und bei dieser Temperatur mit Ethen gesättigt. Hiermit wird eine ebenfalls bei -78°C mit Ethen

gesättigte Suspension von 15.83 g (125 mmol) $FeCl_2$ und 29.5 g (36.4 mL, 250 mmol) PEt_3 in 240 ml THF vereinigt und 36 h bei -40°C gerührt. Anschließend wird das THF am HV bei -15°C abdestilliert, der Rückstand in 1 l -30°C kaltem Pentan aufgenommen, filtriert, mehrmals nachgewaschen und das Filtrat auf -78°C gekühlt. Das dabei in großen Nadeln kristallin anfallende 58 wird isoliert und getrocknet.

Erhalten: 31.45 g (90.36 mmol, 72.3%) 58
Fp.: 16°C (Zers.)
IR (KBr, -55°C): (cm^{-1}): 3040, 1194, 1178 (C_2H_4); 2961, 1458, 1417, 1373, 1039/1028, 763, 724 (PEt_3)
$C_{16}H_{38}FeP_2$ (348.28) ber.: C 56.35 H 11.04 Fe 16.09 P 17.12
gef.: C 56.70 H 10.39 Fe 15.59 P 17.21

5.2.1 Thermolyse von 58

599.4 mg (1.725 mmol) 58 werden bei -78°C in ein Stickstoffgefäß eingewogen und an der Hg-Bürette auf 60°C erhitzt. Das erhaltene Gasgemisch wird massenspektrometrisch analysiert.

Erhalten: 44.2 ml (1.84 mmol) C_2H_4
14.8 ml (0.62 mmol) C_2H_6
Insgesamt: 55.0 ml (2.46 mmol) Gas entsprechend 71.3% der Theorie.

5.2.2 Umsetzung von 58 mit $P(OMe)_3$

2.41 g (6.93 mmol) 58 werden bei -78°C in 70 ml THF gelöst. Dann werden langsam 3.27 ml (3.34 g, 27.72 mmol) $P(OMe)_3$ zugetropft und 15 h bei -78°C gerührt.

Anschließend wird schnell auf RT erwärmt, filtriert, das Filtrat auf 20 ml eingeengt und auf -78°C gekühlt. Es bilden sich dunkelgelbe Kristalle, die isoliert und getrocknet werden.

Erhalten: 2.46 g (4.46 mmol, 64.4%) 61

Fp.: 98°C, 185°C (Zers.)

$C_{12}H_{36}FeO_{12}P_4$ (552.16) ber.: Fe 10.11 P 22.44

gef.: Fe 9.49 P 21.15

IR (KBr): 1043 cm^{-1} (ν_{P-O})

MS (m/z): 552 (M^+), 428 (M^+ - $P(OMe)_3$), 304 (M^+ - $2P(OMe)_3$), 180 (M^+ - $3P(OMe)_3$), 124 ($P(OMe)_3^+$)

5.2.3 Umsetzung von 58 mit CO

1.21 g (3.47 mmol) 58 werden bei -78°C in 50 ml Pentan gelöst. Dann werden 240 ml (10.71 mmol) CO eingeleitet, wonach sich unter Rühren bei -78°C eine hellgelbe Suspension bildet. Anschließend wird langsam auf RT erwärmt, wobei 160 ml Gas freiwerden und die Suspension sich nach grün verfärbt. Von der Suspension wird ein heller Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingeengt und auf -78°C gekühlt. Es bilden sich hellgrüne Kristalle, die isoliert und getrocknet werden.

Erhalten: 0.85 g (2.27 mmol, 65.35%) $(CO)_x(C_2H_4)_yFe(PEt_3)_2$ ($x + y = 3$)

Fp.: 38°C, 131°C (Zers.)

^{31}P-NMR ($(CD_3)_2CO$, 28°C): Gemisch aus drei Komponenten mit der Hauptkomponente 56.8 ppm (s), 85%

(x=2, y=1): $C_{16}H_{34}FeO_2P_2$ (376.24) ber.: C 51.08 H 9.11 Fe 14.84 P 16.46

gef.: C 51.96 H 9.72 Fe 14.18 P 15.86

IR (KBr): cm^{-1}: 3050 ($\nu_{C\text{-}H_{olef.}}$); 1914, 1844 ($\nu_{Fe(CO)_2}$)

MS: m/z 376 (M^+)

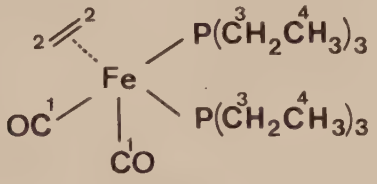
^{13}C-NMR ($(CD_3)_2CO$, 38°C, 75.47 MHz): (ppm):

221.9 (C-1), 30.9 (C-2), 18.7 (C-3), 8.2 (C-4)

Freigesetztes Gasvolumen: 160 ml (7.14 mmol)

Gasanalyse: 84 ml (3.75 mmol) CO

76 ml (3.39 mmol) C_2H_4



62

(Die Bezifferung ist bei dieser wie den folgenden Abbildungen unsystematisch und dient nur zur Zuordnung der NMR-Signale)

5.3 Herstellung des Eisen(0)-Komplexes 67

Eine Aufschlämmung von 0.28 g (11.52 mmol) Mg^{**} in 15 ml THF wird auf -78°C gekühlt. 1.31 g (10.34 mmol) $FeCl_2$ und 4.48 g (10.62 mmol) DCPE werden in 160 ml THF suspendiert, ebenfalls auf -78°C gekühlt und zu der Mg^{**}-Aufschlämmung gegeben. Dann wird mit Ethen gesättigt und auf -30°C erwärmt, wobei sich die Reaktionsmischung violett färbt. Nach 1 d Reaktionszeit wird das THF am HV abdestilliert.

Der Rückstand wird bei -30°C in Toluol (300 ml) aufgenommen und bei dieser Temperatur filtriert. Vom schmutzig-braunen Filtrat wird das Toluol abdestilliert, der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen, filtriert und auf -50°C gekühlt.

Es bilden sich dunkelrote Kristalle, die isoliert und getrocknet werden.

Erhalten: 3.08 g (5.41 mmol, 52.3%) 67

Fp.: 160°C, 190°C (Zers.)

$C_{33}H_{56}FeP_2$ (570.61) ber.: C 69.46 H 9.89 Fe 9.79 P 10.86

gef.: C 69.12 H 9.09 Fe 10.22 P 10.73

MS: m/z 570 (M^+)

6 Umsetzungen mit Kohlendioxid

6.1 Umsetzung von Bis(dien)mono(alkylphosphan)eisen(0)-Komplexen mit CO_2 (Typische Arbeitsvorschrift)

1.17 g (4.88 mmol) 38b werden in 100 ml THF gelöst. Auf diese Lösung werden in einem 200-ml-Autoklav 20 bar CO_2 gepreßt und unter Rühren auf 180°C erwärmt. Nach 5 d wird auf RT abgekühlt und das überschüssige CO_2 abgelassen. Die Reaktionsmischung wird filtriert, der Filterrückstand nachgewaschen und getrocknet. Erhalten: 926 mg hellbeiger Feststoff. Der Feststoff wird bei -30°C mit 5 ml 6 N methanolischer HCl versetzt und wie unter 3.2.1 beschrieben aufgearbeitet. Die Zuordnung der Ester in Tabelle 12 erfolgte mittels GC-MS-Kopplung und MS-Vergleich. Die Umsetzung der Komplexe 38d, 38e, 46 und 47 erfolgte analog unter den in Tabelle 12 beschriebenen Bedingungen.

6.2 Herstellung von 69

Ein 200-ml-Stahlautoklav wird mit 6.75 g (20 mmol) 34a in 100 ml THF beschickt. Dann werden bei -78°C 1350 ml (60 mmol) CO_2 eingeleitet; die Lösung wird unter Rühren auf 35°C erwärmt und 72 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird vom Niederschlag (0.45 g, verworfen) abfiltriert und vom Filtrat 2/3 des Lösungsmittels abdestilliert. Der dabei anfallende orangerote, mikrokristalline Feststoff wird isoliert und getrocknet.

Tabelle 12: *UMSETZUNG DER BIS(DIEN)MONO(ALKYLPHOSPHAN)EISEN(0)-KOMPLEXE MIT CO_2*

Eingesetzt:	Komplex	T (°C)	$p(CO_2)$ (bar)	ca. Ausbeute (%) Σ (Pentensäure-methylester)	GC	rel. Mengenverhältnisse bez. auf (Z)-70 bzw. 71					
						(Z)-70	71	(E)-70	2-Pentensre.-methylester	$MeO_2C(C_4H_6)CO_2Me$	$C_8H_{13}CO_2Me$
1.17 g (4.88 mmol)	38b	180	20	9	3	1.3	1	4	2.5	1.1	0.5
0.92 g (3.26 mmol)	38d	150	10	13	3	1	-	-	2.1	0.4	-
1.34 g (3.02 mmol)	38e	20	3	24	3	1	-	0.4	-	0.09	-
0.56 g (1.89 mmol)	46	110	5	3	3	1	-	-	3.2	-	-
1.13 g (3.36 mmol)	47	100	5	12	4	6	1	0.1	3.6	-	0.2

Erhalten: 5.73 g (15 mmol, 75%) 69

Fp.: 110°C (Zers.)

IR (KBr): 1610 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

$C_{14}H_{33}FeO_2P_3$ (382.19) ber.: C 44.00 H 8.70 Fe 14.61 P 24.31

gef.: C 43.76 H 8.92 Fe 14.69 P 24.34

^{31}P-NMR [$(CD_3)_2CO$, -80°C]: δ(ppm):

23.1 (dd, P_A); 21.7 (dd, P_B); 39.8 (dd, P_C);

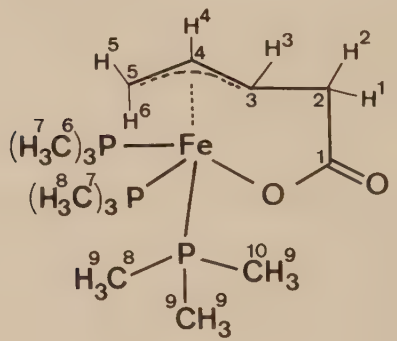
J_{AB} = 18.5, J_{AC} = 56.5, J_{BC} = 56.6 Hz.

^{1}H-NMR [$(CD_3)_2CO$, δ=2.04, -80°C, 400 Mhz]:

δ(ppm): 4.37 (quint, 1H, H-4); 3.72 (q, 1H, H-3); 3.05 (t, 1H, H-5); 2.41 (dd, 1H, H-1); 1.65 (d, 1H, H-2); 0.66 (d, 1H, H-6); 1.48 (d, 9H, $(CH_3)_3$-7); 1.43 (d, 9H, $(CH_3)_3$-8); 0.88, 0.75, 0.74 (jeweils d, jeweils 3H, 3 CH_3-9).

^{13}C-NMR [$(CD_3)_2CO$, -80°C, 100.6 MHz]:

δ(ppm): 184.28 (C-1); 96.08 (C-4); 54.33 (C-3); 52.30 (C-5); 35.87 (C-2); 21.16 (C-6); 20.40 (C-7); 19.63 (C-8); 16.00 (C-9); 15.52 (C-10).



69

6.2.1 Veresterung von 69

1.48 g (3.88 mmol) 69 wird bei -30°C mit 5 ml 6 N methanolischer HCl versetzt und 24 h gerührt. Danach wird die Lösung mit $NaHCO_3$ neutralisiert und die flüchtigen Komponenten am ÖV abdestilliert.

Das Destillat enthält laut GC (GC 5) 314.0 mg (2.75 mmol, 70.8%) (Z)-70 und 31.5 mg (0.28 mmol, 7.2%) 71.

Charakterisierung durch GC-MS-Kopplung und MS-Vergleich.

6.2.2 Umsetzung von 69 mit CO_2

Zu einer Lösung von 1.93 g (5.05 mmol) 69 in 80 ml THF wird bei -78°C 370 ml (15.2 mmol) CO_2 geleitet und im Stahlautoklaven unter Rühren 4 d auf 90°C (5 bar) erhitzt. Der dabei gebildete unlösliche Feststoff wird isoliert, getrocknet und wie unter 3.2 beschrieben aufgearbeitet.

Das Destillat enthält laut GC (GC 6) 156.2 mg (1.37 mmol, 27%) (Z)-76 und 1.37 mg (0.05 mmol, 1%) (E)-76.

Charakterisierung durch GC-MS-Kopplung und MS-Vergleich.

6.2.3 Umsetzung von 69 mit MSA

Zu einer Lösung von 550 mg (1.44 mmol) 69 in 60 ml THF werden 282 mg (2.88 mmol) MSA gegeben und 4 d bei 50°C unter Rückfluß gerührt. Der entstandene tiefrote Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 600 mg.

IR (KBr): (cm^{-1}): 1780, 1710 ($\nu_{(C=O)\text{-MSA}}$); 1575 ($\nu_{C=O}$)

Der Feststoff wird bei -30°C mit 3 ml einer 10 N methanolischen HCl-Lösung ver-

setzt, auf 20°C erwärmt, ca. 16 h gerührt, mit festem $NaHCO_3$ neutralisiert und das Methanol abdestilliert. Die erhaltene Suspension wird über $MgSO_4$ getrocknet, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ($2 \cdot 10^{-4}$ bar) abdestilliert und das erhaltene Estergemisch gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 28.37 mg (Z)-70 und 40.25 mg 71. Σ= 68.62 mg (0.6 mmol, 41.7%).

6.2.4 Umsetzung von 69 mit ESA

Eine Lösung von 550 mg (1.44 mmol) 69 wird mit 0.27 ml (294 mg, 2.88 mmol) ESA wie unter 6.2.3 beschrieben umgesetzt.
Erhalten: 310 mg
IR (KBr): (cm^{-1}): 1760 ($\nu_{(C=O)\text{-ESA}}$); 1580 ($\nu_{C=O}$)
wie unter 6.2.3 beschrieben verestert.

Erhalten: 3.30 mg (Z)-70 und 29.76 mg 71. Σ= 33.06 mg (0.29 mmol, 20.3%).

6.2.5 Tempern von 69 in THF

Eine Lösung von 550 mg (1.44 mmol) 69 in 60 ml THF wird 4 d bei 50°C unter Rückfluß gerührt.
Erhalten: 494 mg
IR (KBr): 1564 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)
wie unter 6.2.3 beschrieben verestert.

Erhalten: 29.05 mg (Z)-70 und 10.03 mg 71. Σ= 39.08 mg (0.34 mmol, 23.6%).

Die Charakterisierung der in 6.2.3 - 6.2.5 erhaltenen Ester erfolgte durch

GC-MS-Kopplung (GC 7) und MS-Vergleich.

6.2.6 Herstellung des 3-Ethylhexansäuremethylesters (86)

2.22 g (5.82 mmol) 69 werden in 40 ml THF gelöst, mit 0.47 ml (0.44 g, 5.82 mmol) Allylchlorid versetzt und 3 d unter Rückfluß bei 60°C gerührt. Es bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag, der filtriert, getrocknet und wie unter 6.2.3 beschrieben verestert wird.

Das so erhaltene Estergemisch wird quantitativ gaschromatographisch analysiert (GC 8).

Erhalten: 112.46 mg (0.99 mmol, 16.95%) (Z)-70
36.36 mg (0.32 mmol, 5.48%) (E)-70
8.89 mg (0.08 mmol, 1.34%) 71
96.80 mg (0.63 mmol, 10.8%) Methylester der Summenformel
$C_7H_{11}CO_2CH_3$

Hydrierende GC-MS-Kopplung (Hydrierung nach der Säule):
m/z 158 (M^+) 86 (MS-Vergleich)

6.2.7 Herstellung der Hexa-(E)-3,(E)-7-dien-1,10-disäure (91)

Zu 1.91g (5 mmol) 34a in 150 ml THF werden bei -78°C 1.63 g (10 mmol) $FeCl_3$ gegeben und unter Rühren langsam auf RT erwärmt. Nach 24 h wird das THF abdestilliert und der braune Rückstand (3.36 g) mit ca. 5 ml 2 N H_2SO_4 unter Zusatz von Diethylether hydrolysiert. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend chromatographisch gereinigt (Silicagel 60, Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1:1).

Erhalten: a) 461.3 mg (2.33 mmol, 93%) 91

Fp.: 52°C

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.22) ber.: C 60.59 H 7.12

gef.: C 60.49 H 7.44

IR (KBr): $\nu(cm^{-1})$: 1710 (C=O), 965 [(E)-C=C]

MS: (EI): m/z 99 ($M^+/2$)

(CI, Reaktandgas NH_3): m/z 216 ($M + NH_4^+$, 100%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 27°C, δ=7.24, 200 MHz): δ(ppm):

8.62 (breit, 2H, H-1); 5.55 (m, 4H, H-3,4);

3.09 (dd, 4H, H-2); 2.12 (s, 4H, H-5)

b) 30.3 mg (0.23 mmol, 4.5%) 93

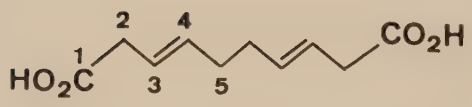
Fp.: 32°C

MS: m/z 134 (M^+)

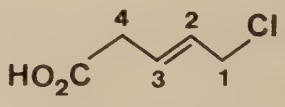
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 27°C, TMS_{int}): δ(ppm):

5.85 (m, 2H, H-2,3); 4.06 (d, 2H, H-1);

3.17 (d, 2H, H-4)



91



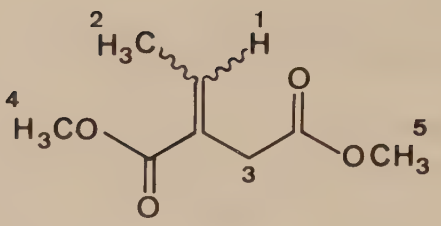
93

6.3 Herstellung des Dimethylesters der 2- Ethylidenbutandisäure (103)

In einem 200-ml-Rührautoklaven werden 2.32 g (5 mmol) 34b und 0.95 ml (570 mg, 10.7 mmol) 1,3- Butadien in 50 ml THF bei -78°C gelöst. Anschließend werden 20 bar CO_2 aufgepreßt und unter Rühren auf die Reaktionstemperatur von 40°C erwärmt. Nach 3 d wird von der erkalteten Suspension das THF abdestilliert und der Rückstand bei -30°C mit 8 ml einer 8 N methanolischen HCl-Lösung versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter 6.2.3 beschrieben und das entstandene Estergemisch wird gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 12.43 mg 71
56.89 mg (Z)-70
6.04 mg (E)-70
Σ(70 + 71) = 75.36 mg (0.661 mmol, 13.2% bez. auf 34b);
275.2 mg (1.6 mmol, 32.0% bez. auf 34b) 103
39.6 mg (Z)-74
8.6 mg (E)-74
39.6 mg 101
Σ(74 + 101) = 77.44 mg (0.45 mmol, 9% bez. auf 34b).

Der Nachweis der Ester von 70, 71, 74 und 101 erfolgte mit Hilfe der GC-MS-Kopplung und MS-Spektrenvergleich mit Literaturdaten, das Hauptprodukt 103 wurde präparativ gaschromatographisch isoliert und ^{1}H-NMR-spektroskopisch analysiert.
103, ^{1}H-NMR (200 MHz, CD_2Cl_2, δ=5.32, 28°C): 7.03 (q, 1H, H-1); 3.71 (s, 3H, H-4,5); 3.65 (s, 3H, H-4,5); 3.35 (s, 2H, H-3); 1.82 (d, 3H, H-2) ppm.



103

6.4 Herstellung von 105a-c und 107

2.00 g (5.46 mmol) 45 werden im 200-ml-Rührautoklaven in 60 ml THF gelöst und bei -78°C 367 ml (16.39 mmol) CO_2 eingeleitet. Dann wird auf die Reaktionstemperatur von 50°C erwärmt und 4 d bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die entstandene gelbe Suspension filtriert, das Filtrat verworfen und der Filterrückstand getrocknet.

Erhalten: 1.15 g eines grauen Feststoffs

IR (KBr): 1540 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

wie unter 6.2.3 beschrieben protonolysiert. Das gebildete Estergemisch wird quantitativ gaschromatographisch analysiert (GC 9).

Erhalten: a)153.36 mg (1.08 mmol, 19.8%) 105a, b und c.

GC-MS-Kopplung: m/z 142 (M^+), 111 (M^+ - CH_3O).

Referenzsubstanzen mit definierter Lage der Doppelbindung waren nicht vorhanden.

b)303.31 mg (2.37 mmol, 43.4%) 107.

GC-MS-Kopplung: m/z 128 (M^+).

6.5 Herstellung von 108 und 109

0.82 g (2.33 mmol) 43a werden im 200-ml-Rührautoklaven in 30 ml THF gelöst und bei -78°C 156.5 ml (6.99 mmol) CO_2 eingeleitet. Anschließend wird auf die Reaktionstemperatur von 35°C erwärmt und 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird vom Niederschlag (0.18 g, verworfen) abfiltriert und vom Filtrat 3/4 des Lösungsmittels abdestilliert. Der nach Abkühlen auf -78°C anfallende orangerote, mikrokristalline Feststoff wird isoliert und getrocknet.

Erhalten: 0.73 g (1.85 mmol, 79.5%) 108 und 109.

Fp.: 145 - 152°C (Zers.)

$C_{15}H_{35}FeO_2P_3$ (396.21) ber.: C 45.47 H 8.90 Fe 14.10 P 23.45

gef.: C 45.54 H 8.91 Fe 13.96 P 23.35.

IR (KBr): 1612 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

^{31}P-NMR ($(CD_3)_2CO$, -80°C):

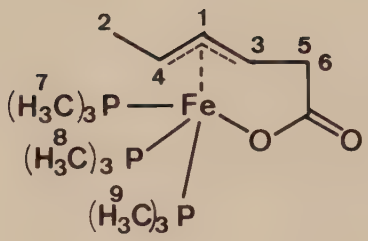
38.3 (dd, P_A), 23.0 (dd, P_B), 20.2 (dd, P_C) ppm; J_{AB} = 55.7, J_{AC} = 53.7, J_{BC} = 14.2 Hz; Verbindung 108.

40.0 (dd, P_A), 24.8 (dd, P_B), 21.5 (dd, P_C) ppm; J_{AB} = 57.5, J_{AC} = 53.4, J_{BC} = 19.4 Hz; Verbindung 109.

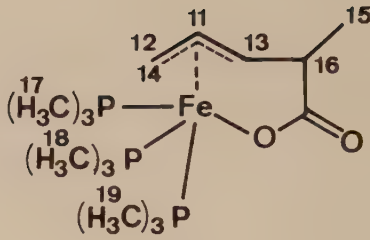
Intensitätsverhältnis 108/109 = 1/1.

^{1}H-NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$ δ = 2.04, -80°C):

4.45 (1H, H-1); 4.16 (1H, H-11); 3.94 (1H, H-13); 3.52 (1H, H-3); 3.11 (1H, H-12); 2.40 (1H, H-6); 2.31 (1H, H-16); 1.69 (3H, H-2); 1.60 (1H, H-5); 1.48 (18H, H-7, 17); 1.40 (18H,H-8,18); 1.21 (1H, H-4); 0.53 (1H, H-14) ppm. H-9, H-19 (18H, m im Bereich von 0.94 - 0.71 ppm) und H-15 nicht identifiziert.



108



109

Die Zuordnung der ^{31}P-NMR-Signale erfolgte nach fraktionierter Kristallisation des Komplexgemisches in THF (Anreicherung von 108 auf 80%) und erneuter Aufnahme von ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Spektren.

6.5.1 Protonolyse von 108/109

0.6 g (1.5 mmol) 108/109 = 1/1 werden bei -30°C mit 3 ml einer 10 N methanolischen HCl-Lösung versetzt und wie unter 6.2.3 beschrieben aufgearbeitet. Das entstandene Estergemisch wird gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 40.96 mg (0.32 mmol) 110
24.32 mg (0.19 mmol) 111
71.68 mg (0.56 mmol) 112
Σ(110 + 111 + 112) = 136.96 mg (1.07 mmol, 71%)

GC-MS-Kopplung: Massenspektren identisch mit Referenzsubstanzen.

6.5.2 Umsetzung von 108/109 mit MSA

0.504 g (1.27 mmol) 108/109 werden in 50 ml THF gelöst und mit 0.5 g (5.09 mmol) MSA versetzt. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der nach 3 h

abfiltriert und getrocknet wird.

Erhalten: 670 mg.

Fp.: 320°C (Zers.)

IR (KBr): (cm^{-1}): 1782, 1756, 1706 ($\nu_{(C=O)\text{-MSA}}$);
1584 ($\nu_{(C=O)\text{-Fe-Carboxylat}}$)

Berechnet auf Verb. P:

$C_{24}H_{32}FeO_{11}P_2$ (614.31) ber.: C 46.93 H 5.25 Fe 9.09 P 10.08
gef.: C 48.33 H 5.90 Fe 8.54 P 9.48

6.5.3 Veresterung des MSA-Komplex-Assoziats

260 mg (0.42 mmol) P werden wie unter 6.2.3 beschrieben mit 5 ml 6 N methanolischer HCl verestert. Das erhaltene Estergemisch wird quantitativ gaschromatographisch analysiert (GC 8).

Erhalten: 0.97 mg ($7.56 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1.80%) 110
10.38 mg (0.08 mmol, 19.31%) 111
21.69 mg (0.17 mmol, 40.34%) 112
11.69 mg (0.09 mmol, 20.90%) 117

Charakterisierung mittels GC-MS-Kopplung und MS-Vergleich.

7 Kupplungsreaktionen von Ethen mit CO_2

7.1 Herstellung des Propansäuremethylesters (120)

3.3 g (9.76 mmol) 34a werden in 70 ml THF gelöst, in einen 200-ml-Autoklav überführt und 20 bar Ethen aufgepreßt. Dann wird auf 70°C erwärmt und 1 d gerührt. Anschließend werden 20 bar CO_2 aufgepreßt und nochmals 2 d bei 70°C gerührt. Nach

Erkalten der Reaktionsmischung wird das THF am ÖV abdestilliert und der Rückstand wie unter 6.2.3 beschrieben verestert und die Zusammensetzung des Estergemischs gaschromatographisch ermittelt (GC 10).

Erhalten: 164.9 mg (1.87 mmol, 19.2%) 120
683.16 mg (5.99 mmol, 61.4%) (Z)-70
8.9 mg (0.08 mmol, 0.8%) (E)-70
14.46 mg (0.13 mmol, 1.3%) 71

Charakterisierung mittels GC-MS-Kopplung und MS-Vergleich.

7.2 Herstellung der Diester 121 und 122

(Typische Arbeitsvorschrift)

1.48 g (4.25 mmol) 58 und 0.97 g (1.29 ml, 12.76 mmol) PMe_3 werden in 70 ml THF (-78°C) gelöst und über eine Bürette zunächst 286 ml (12.76 mmol) Ethen und anschließend 286 ml (12.76 mmol) CO_2 eingeleitet. Unter Ausgleich des entstehenden Überdrucks wird langsam (6 h) auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein dunkelbrauner Niederschlag ausbildet. Dieser wird abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 1.12 g

IR (KBr): 1580 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$).

Der getrocknete Feststoff wird bei -30°C mit 4 ml 6 N methanolischer HCl versetzt. Nach 24 h Rühren wird die Lösung mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Die flüchtigen Komponenten werden am ÖV abdestilliert.

Das Destillat enthält laut GC (GC 8):

0.93 mg ($6.36 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.15%) 122
370.84 mg (2.54 mmol, 59.76%) 121

Identifizierung durch GC-MS-Kopplung und MS-Vergleich.

Die Umsetzungen von 58 in Gegenwart der Liganden PEt_3, DMPE und DCPE in den in Tabelle 6 angegebenen Mengenverhältnissen wurden analog vorstehender Arbeitsvorschrift, die Versuche Nr. 2 und 3 im 200-ml-Autoklav in je 50 ml LM für 5 mmol 58 durchgeführt.

Für die quantitativen gaschromatographischen Bestimmungen wurden die Bedingungen aus GC 8 gewählt, bei Nr.5 jedoch mit Carlo Erba Mega und bei Nr.7 mit Dani PTV gemessen.

Tabelle 6: *EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER LIGANDEN UND REAKTIONSBEDINGUNGEN AUF AUSBEUTE UND MOLVERHÄLTNIS DER NACH GL. 29 ERHALTENEN DIESTER*

Nr.	L	L / Fe^0 / C_2H_4 / CO_2	Ausbeute (%)	121 / 122	
1	—	0 : 1 : 4 : 4	13	4 : 1	
2	PEt_3	2 : 1 —————— *a)	9	4 : 1	
3	PEt_3	2 : 1 —————— *b)	6	3.5 : 1	**
4	PMe_3	3 : 1 : 3 : 3	60	400 : 1	
5	DMPE	1 : 1 : 3 : 3	57	7 : 1	
6	DCPE	2 : 1 : 3 : 3	9	1 : 13	**
7	DCPE	2 : 1 : 3 : 3	49	1 : 10	

* Autoklav (5 bar C_2H_4, a)5 bar CO_2 b)0.5 bar CO_2)

** Toluol

8 Herstellung des Komplexes 129

1.72 g (4.94 mmol) 58 werden bei -78°C in 60 ml THF gelöst und mit 1.04 g (1.21 ml, 14.83 mmol) Methylvinylketon versetzt. Dabei färbt sich die anfangs dunkelgrüne Lösung rotbraun. Dann werden 1.18 g (1.57 ml, 15.5 mmol) PMe_3 zugesetzt. In die nun intensiv rote Lösung werden 332 ml (14.83 mmol) CO_2 eingeleitet und unter Rühren wird langsam auf RT erwärmt. Es entsteht eine orangefarbene Suspension mit grünlichem Niederschlag, der abfiltriert und verworfen wird. Das Filtrat wird auf 10 ml eingeengt und auf -78°C gekühlt. Es bilden sich orangerote Kristalle, die in wenig Diethylether umkristallisiert werden.

Erhalten: 0.86 g (2.16 mmol, 43.7%) 129

Fp.: 145°C (Zers.)

$C_{14}H_{33}FeP_3O_3$ (398.19) ber.: C 42.32 H 8.35 Fe 14.03 P 23.34

gef.: C 43.14 H 8.92 Fe 13.95 P 23.31

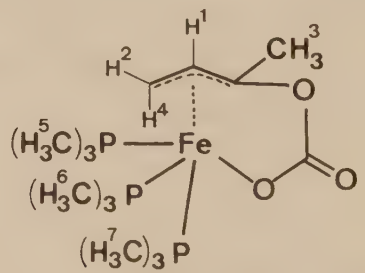
IR (KBr): 1630 cm^{-1} (ν_{C-O})

^{31}P-NMR ($(CD_3)_2CO$, 28°C): δ(ppm):

40.3 (dd, P_A); 25.2 (t, P_C); 17.6 (dd, P_B); 98%. J_{AC} = 14.0; J_{BC} = 8.9; J_{AB} = 54.2 Hz.

^{1}H-NMR ($(CD_3)_2CO$, δ=2.04, -30°C, 200 MHz): δ(ppm):

4.43 (m, 1H, H-1); 3.25 (1H, H-2); 1.48 (d, 9H, H-7); 1.26 (d, 9H, H-8); 0.86 (d, 9H H-9); -0.93 (m, 1H, H-4); H-3 nicht identifiziert.



129

C Literatur

1) V. Grignard,
Ann. Chim., Ser. 7, **24** (1901) 433.

2) a) M. E. Vol'pin und I. S. Kolomnikov,
Pure Appl. Chem., **33** (1973) 567.

b) R. P. A. Sneeden in
"Comprehensive Organometallic Chemistry", Bd. 8,
S. 225, F. G. A. Stone und E. Abel (Hrsg.),
Pergamon Press, Oxford, New York 1982.

c) A. Behr in
"Catalysis in C1 Chemistry", S. 169,
W. Keim (Hrsg.),
D. Reidel Publishing Co., Dordrecht 1983.

d) T. Ito und A. Yamamoto in
"Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide",
S. 79, S. Inoue und N. Yamazaki (Hrsg.),
Kodansha Ltd., Tokyo 1982.

3) a) M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov und T. S. Lobeeva,
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., **1969**, 2084.

b) M. E. Vol'pin und I. S. Kolomnikov in
"Organometallic Reactions", Bd. 5, S. 313,
Ed. Wiley, New York 1975.

4) Y. Iwashita und A. Hayata.
J. Am. Chem. Soc., **91** (1969) 2525.

5) M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni und
M. Manassero,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1975**, 636;
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1977**, 708.

6) G. S. Bristow, P. B. Hitchcock und M. F. Lappert,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1981**, 1145.

7) R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla,
J. M. Marin, A. Monge und M. L. Poveda.
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1984**, 1326.

8) P. A. Palmer und R. van Eldik,
Chem. Rev., **83** (1983) 651.

9) a) M. E. Volpin,
Pure Appl. Chem., **30** (1972) 607.

b) R. Eisenberg und D. E. Hendriksen in "Advances in Catalysis", Bd. 28, S. 79, Academic Press, New York 1979.

10) Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **53** (1980) 3329.

11) A. Döhring und P. W. Jolly, Tetrahedron Lett., **21** (1980) 3021.

12) M. Aresta, E. Quaranta und A. Ciccarese, C_1 Mol. Chem., **1** (1985) 283.

13) Y. Inoue, Y. Sasaki und H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **51** (1978) 2375.

14) A. Behr, Ren He, K.-D. Juszak, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber., **119** (1986) 991.

15) a) G. Burkhart und H. Hoberg, Angew. Chem., **94** (1982) 75; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **21** (1982) 76; Angew. Chem. Suppl., **1982**, 147.

b) H. Hoberg und B. W. Oster, J. Organomet. Chem., **234** (1982) C35.

16) a) K. Sümmermann, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1984.

b) E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler und D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., **483** (1981) 63.

17) a) R. H. Grubbs und T. K. Brunck, J. Am. Chem. Soc., **94** (1972) 2538.

b) A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman, J. R. Shapley, R. White und J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc., **95** (1973) 597.

c) J. X. McDermott, J. F. White und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 6521.

d) J. X. Dermott, M. E. Wilson und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 6529.

18) H. Hoberg und D. Schaefer, J. Organomet. Chem., **251** (1983) C51.

19) H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, J. Organomet. Chem., **228** (1982) C21.

20) H. Hoberg und B. W. Oster, J. Organomet. Chem., **266** (1984) 321.

21) H. Hoberg und D. Schaefer,
J. Organomet. Chem., **238** (1982) 383.

22) H. Hoberg, D. Schaefer und B. W. Oster,
J. Organomet. Chem., **266** (1983) 313.

23) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N. N. Thanh, W. Schade und I. Leban,
Z. Naturforsch., **38b** (1983) 835.

24) H. Hoberg und D. Schaefer,
J. Organomet. Chem., **255** (1983) C15.

25) H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit,
J. Organomet. Chem., **307** (1986) C38.

26) H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit,
J. Organomet. Chem., **307** (1986) C41.

27) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke
Liebigs Ann. Chem., **699** (1966) 1.

28) R. Mackenzie und P. L. Timms,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1974**, 650.

29) A. Carbonaro, A. Greco und G. Dall'Asta,
J. Organomet. Chem., **20** (1969) 177.

30) H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur,
Angew. Chem., **87** (1975) 630;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **14** (1975) 637.

31) a) W. Schlenk und E. Bergmann,
Liebigs Ann. Chem., **463** (1928) 71.

b) L. I. Smith und H. H. Hoehn,
J. Am. Chem. Soc., **63** (1941) 1184.

32) S. S. Wreford und J. F. Whitney,
Inorg. Chem., **20** (1981) 3918.

33) T. V. Harris, J. W. Rathke und E. L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc., **100** (1978) 6966.

34) K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani,
J. Organomet. Chem., **113** (1978) 201.

35) H. H. Karsch, H. F. Klein und H. Schmidbaur,
Chem. Ber., **110** (1977) 2200.

36) J. Buchkremer,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1973.

37) J. M. McCall, J. R. Morton und K. F. Preston,
Organometallics, **3** (1984) 238.

38) W. Schäfer, H. J. Kerrines und U. Langbein,
Z. Anorg. Allg. Chem., **406** (1974) 101.

39) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura,
Organometallics, **1** (1982) 388.

40) H. E. Ramsden, J. E. Engelhart und W. Naegele,
Abstracts of Papers, 153. Meeting Am. Chem. Soc.,
1967, O41.

41) S. Akutagawa und S. Otsuka,
J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 7420.

42) H. Yasuda, K. Nagasuna, M. Akita, K. Lee und A. Nakamura,
Organometallics, **3** (1984) 1470.

43) B. Bogdanović, S.-T. Liao, und K. Schlichte,
3rd Int. Symp. Homogeneous Catalysis, Abstr. C32 (1982) 104.

44) H. Bönnemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He und B. Spliethoff,
Angew. Chem., **95** (1983) 749;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **22** (1983) 728.

45) C. Krüger und Y.-H. Tsay,
J. Organomet. Chem., **33** (1971) 59;
Angew. Chem., **83** (1971) 250;
Angew. Chem. Int Ed. Engl., **10** (1971) 261.

46) W. Kuran und A. Musco,
Inorg. Chim. Acta, **12** (1975) 187.

47) C. A. Tolman,
Chem. Rev., **77** (1977) 313.

48) T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel,
J. Organomet. Chem., **272** (1984) 29.

49) B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1978**, 1739.

50) H. D. Murdoch und E. Weiss,
Helv. Chim. Acta, **46** (1963) 1588.

51) H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. v. Seyerl und L. Zsolnai,
Chem. Ber., **114** (1981) 2754.

52) U. Zenneck, L. Suber, H. Pritzkow und W. Siebert,
Chem. Ber., **119** (1986) 971.

53) G. Hata, H. Kondo und A. Miyake,
J. Am. Chem. Soc., **90** (1968) 2278.

54) S. Komiya, H. Minato, T. Ikariya, T. Yamamoto und A. Yamamoto,
J. Organomet. Chem., **245** (1983) 83.

55) a) H. H. Karsch,
Chem. Ber., **110** (1977) 2213.

b) H. H. Karsch und D. Neugebauer,
Angew. Chem., **94** (1982) 322;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **21** (1982) 312.

c) H. H Karsch,
Chem. Ber., **117** (1984) 3123.

d) M. Antberg und L. Dahlenburg,
Angew. Chem., **98** (1986) 274;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **25** (1986) 260.

e) M. V. Baker und L. D. Field,
Organometallics, **5** (1986) 821.

56) D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf und P. S. Skell,
J. Am. Chem. Soc., **94** (1972) 4042.

57) S. D. Ittel und C. A. Tolman,
J. Organomet. Chem., **172** (1972) C47.

58) S. R. Weber und H. H. Brintzinger,
J. Organomet. Chem., **127** (1977) 45.

59) E. O. Fischer und J. Müller,
Z. Naturforsch., **17b** (1962) 776.

60) S. D. Ittel und C. A. Tolman,
Organometallics, **1** (1982) 1432.

61) H. Hoberg und B. Apotecher,
J. Organomet. Chem., **270** (1984) C15.

62) a) P. Binger, G. Schroth und J. McMeeking,
Angew. Chem., **86** (1974) 518;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **13** (1974) 465.

b) M. J. Doyle, J. McMeeking und P. Binger,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1976** 376.

63) D. Schaefer,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1984.

64) a) P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski und Y.-H. Tsay, Angew. Chem., **90** (1978) 144; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **17** (1978) 124.

b) S. Stobbe, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1973.

65) K. H. Theopold, P. N. Becker und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc., **104** (1982) 5250.

66) H. Hoberg, E. Hernandez und K. Sümmermann, J. Organomet. Chem., **295** (1985) C21.

67) W. J. M. Van Tilburg und C. J. Smit, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **100** (1981) 437.

68) G. B. Young und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., **100** (1978) 5808.

69) S. L. McLain, J. Sancho und R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., **101** (1979) 5451.

70) K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, Chem. Lett., **1982**, 695.

71) a) K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Murdoch und E. Weiss, Z. Naturforsch., **19b** (1964) 284.

b) A. M. Brodie, B. F. G. Johnson, P. L. Josty und J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 2031.

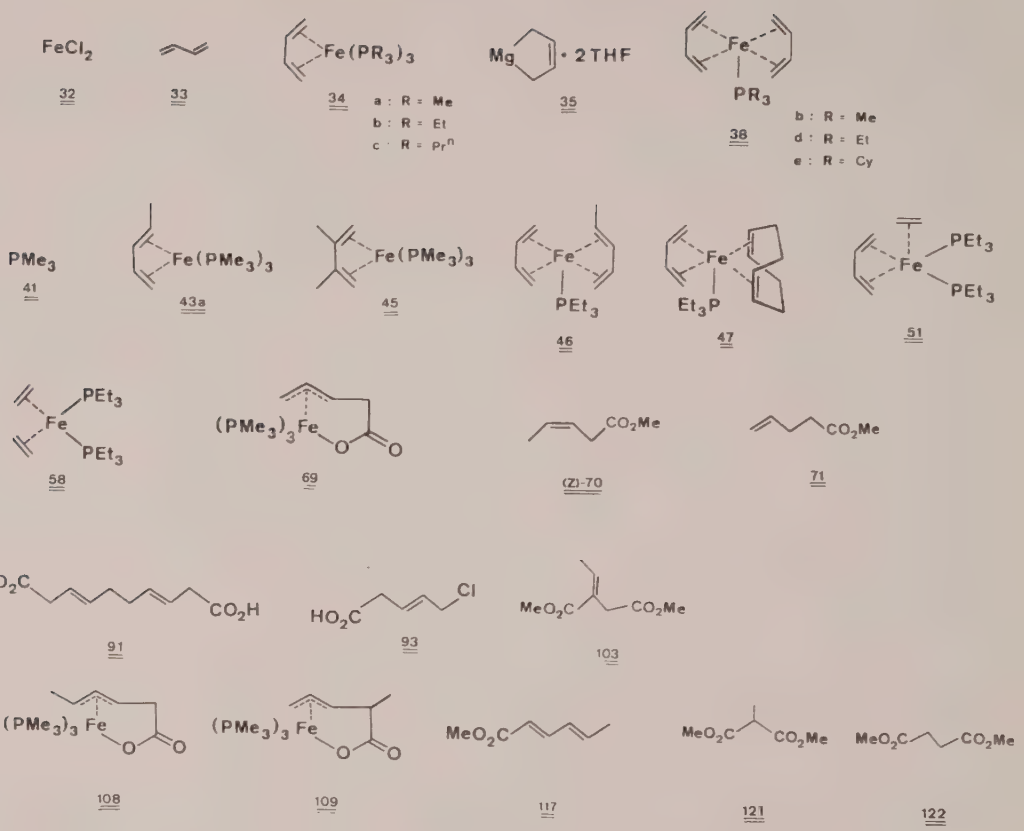
c) A. N. Nesmeyanov, L. V. Rybin, N. T. Gubenko, M. I. Rybinskaya und P. V. Petrovskii, J. Organomet. Chem., **71** (1974) 271.

72) "Organikum", 15. Aufl., S. 785 und 799, Autorenkollektiv (Hrsg.), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.

73) K. Issleib und G. Döll, Chem. Ber., **96** (1963) 1544.

74) W. Wolfsburger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem., **4** (1974) 149.

75) R. Müller, Ber. Dt. Chem. Gesellsch., **26** (1893) 659.


FeCl2
32
33
Fe(PR3)3
34
a : R = Me
b : R = Et
c : R = Pr^n
Mg
· 2THF
35
Fe
PR3
36
b : R = Me
d : R = Et
e : R = Cy
PMe3
41
Fe(PMe3)3
43a
Fe(PMe3)3
45
Fe
PEt3
46
Fe
Et3P
47
Fe
PEt3
PEt3
51
Fe
PEt3
PEt3
58
(PMe3)3Fe
O
O
69
CO2Me
(Z)-70
CO2Me
71
HO2C
CO2H
91
HO2C
Cl
93
MeO2C
CO2Me
103
(PMe3)3 Fe
O
O
108
(PMe3)3 Fe
O
O
109
MeO2C
117
MeO2C
CO2Me
121
MeO2C
CO2Me
122

LEBENSLAUF

Name	Klaus Rudolf Jenni
Geburtsdatum	11.6.56
Geburtsort	Frankfurt am Main
Eltern	Paul Jenni und Maria-Elisabeth Jenni geb. Joachim
Familienstand	ledig

Ausbildung

1963 - 1966	Schwanthaler-Volksschule in Frankfurt am Main
1966	Kath. Volksschule in Siegburg-Mülldorf
1966 - 1975	Staatl. Gymnasium, später Städt. Gymnasium an der Zeithstr. in Siegburg
Juni 1975	Reifeprüfung
Juli 1975 - Sept. 1976	Wehrdienst
WS 1976/77	Beginn des Chemiestudiums an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Dez. 1980	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Dez. 1983	Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Feb. 1984 - Okt. 1984	Diplom-Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. H. Hoberg am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr
Nov. 1984	Beginn der Dissertation
März 1985	Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum